

1. LE MODELE DE LEWIS DE LA LIAISON CHIMIQUE

INTRODUCTION

On rencontre parfois les atomes à l'état isolé (exp. Gaz rares, hydrogène à très haute température). Le plus souvent les atomes s'associent entre eux pour former des édifices plus ou moins complexes. Ces édifices sont soit des molécules, pouvant comporter de deux (2) à plusieurs milliers d'atomes, soit un assemblage d'atomes ou d'ions.

1- Un système est stable quand son énergie est minimale (exp : $H(g)+H(g) \xrightarrow{\Delta E} H_2$).

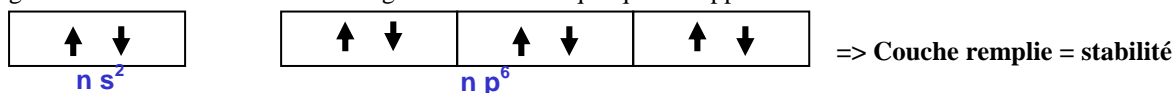
ΔE : est la différence des niveaux d'énergie (des 2 atomes isolés et la molécule), il représente aussi l'énergie de liaison.

2- Les électrons des atomes qui participent aux liaisons sont les électrons de valence (des couches externes).

3- Les gaz rares (configuration électronique ns^2np^6) sont les éléments les plus stables, la configuration ns^2np^6 correspond donc à un minimum énergétique.

1.1. LA REGLE DE L'OCTET

Les gaz rares présentent une grande inertie chimique, ils ne donnent pratiquement aucune réaction. On les appelle parfois gaz nobles car ils refusent de se mêler aux autres éléments dans des composés chimiques. Ils semblent même répugner à s'unir entre atome du même élément puisqu'il s'agit de gaz monoatomiques. Ils sont donc particulièrement stables. Cette grande stabilité est due à leur configuration électronique qui fait apparaître une couche de valence saturée à 8 électrons.



Règle de l'octet : Un atome ou un ion qui présente une structure électronique similaire à celle des gaz rares en $s^2 p^6$ (soit 8 électrons = octet sur sa couche de valence) présentera une stabilité particulièrement importante. Les atomes ordinaires vont donc chercher à acquérir cette structure en $s^2 p^6$ afin de devenir plus stables. Un atome cherche à acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche de lui dans la classification périodique.

Cette règle permet de prévoir facilement l'ion le plus stable des éléments des blocs s et p. Pour les éléments trop éloignés de la structure des gaz rares (blocs d et f et colonne 14) cette règle ne s'applique pas aussi simplement.

Exemples :

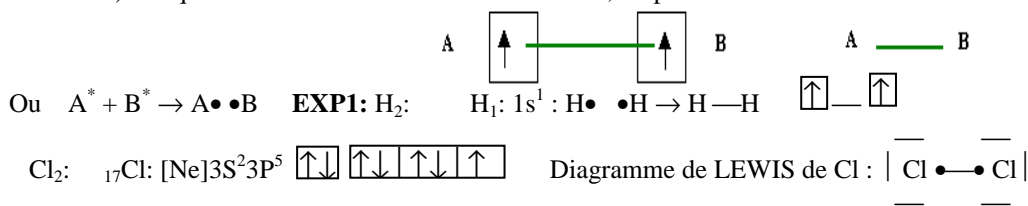
Mg peut acquérir la structure du Néon en perdant 2 e-. L'ion le plus stable du Magnésium sera donc Mg^{2+} . Br peut acquérir la structure du Krypton en gagnant 1 e-. L'ion le plus stable du Brome sera donc Br^- . C peut aussi bien acquérir la structure du Néon en gagnant 4e- (C^{4-}) que celle de l'Hélium en perdant 4 e- (C^{4+}). En fait les éléments de la colonne 14 donneront difficilement des ions.

De trois principes précédents, on peut déduire « la règle de l'octet ». **“Pour former un ensemble stable, les atomes tendent à échanger des électrons de façon à acquérir la configuration électronique des gaz rares”**.

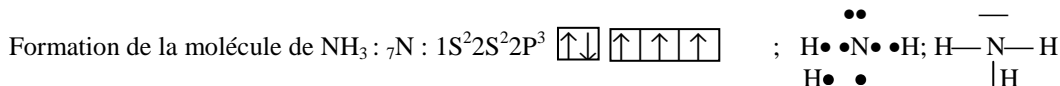
1.2. NATURE DE LA LIAISON CHIMIQUE :

Dans le modèle de Lewis, la liaison chimique entre deux atomes résulte de la mise en commun d'un doublet d'électrons. Il existe deux manières de former une liaison.

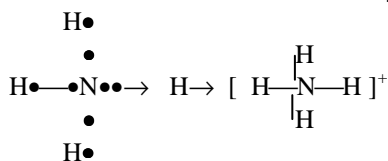
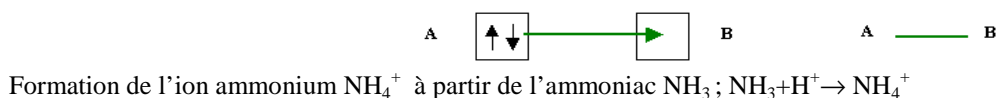
a) Chaque atome fournit un électron célibataire, on parle de liaison de covalence normale.



Chaque atome de la molécule est entouré de 8 électrons ou quatre doubles, la règle de l'octet est respectée.



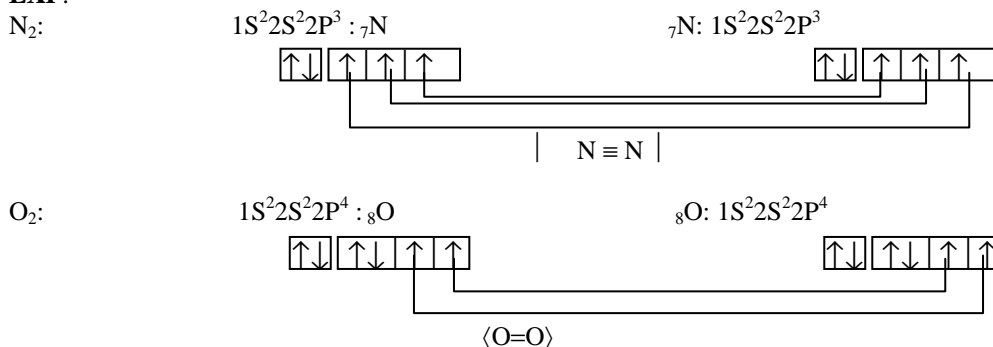
b) Un atome fournit un doublet et l'autre atome le reçoit dans une case vide, on parle alors de liaison de covalence dative ou de liaison de coordination.



En réalité ces deux types de liaisons sont totalement identiques et indiscernables.

Il peut arriver que deux atomes s'unissent entre eux par plusieurs liaisons simultanément on parle alors de liaisons multiples. Il existe seulement trois types de liaisons : **Simple** - **Double** - **Triple** qu'on symbolise par des traits.

EXP:

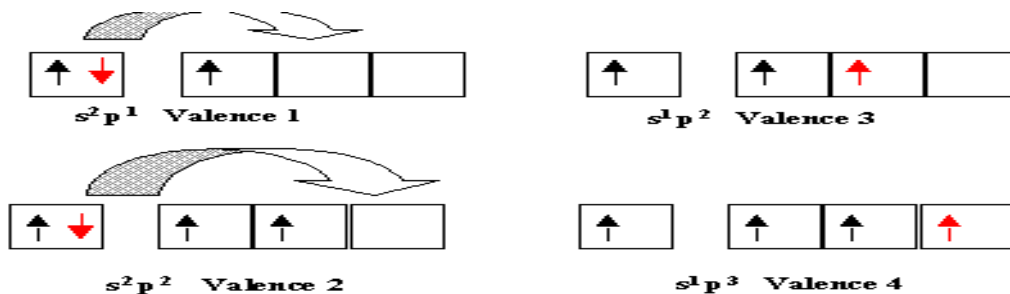


1.3. NOTION DE VALENCE - EXCITATIONS DES ATOMES :

L'état fondamental ne permet pas toujours d'obtenir simplement les liaisons désirées. On sera souvent amené à modifier le schéma de Lewis atomique pour pouvoir obtenir plus facilement les liaisons voulues. Ces modifications correspondent à la création d'états excités. On utilise souvent la notion de valence d'un atome pour décrire simplement le nombre de liaisons que cet atome est susceptible de faire. La valence correspond le plus souvent au nombre d'électrons célibataires présents sur la couche de valence de l'élément étudié. Dans le modèle de Lewis se sont ces électrons célibataires qui formeront le plus souvent les liaisons chimiques en s'associant avec un autre électron célibataire d'un autre atome. Le doublet ainsi constitué formant la liaison chimique. Pour être rigoureux on devrait aussi tenir compte des cases vides et des doublets appariés puisque ceux-ci pourront participer à la création de liaisons datives, mais il est plus facile d'utiliser (au moins dans un premier temps) uniquement les liaisons covalentes normales.

La valence d'un atome peut être modifiée par l'utilisation des niveaux excités, ce qui facilitera la formation des liaisons désirées.

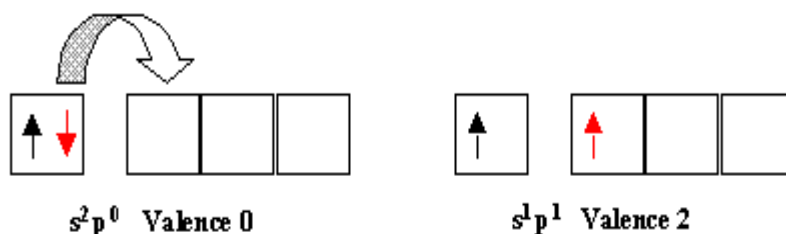
Voyons quelques exemples de ces modifications de valence par excitation. Ainsi les configurations électroniques de type $s^2 p^1$ à un seul électron célibataire pourront facilement se transformer en $s^1 p^2$ à trois électrons célibataires. La valence passant alors de 1 à 3. De même les configurations en $s^2 p^2$ de valence 2 conduiront facilement à la valence 4 par excitation en $s^1 p^3$.



Un autre grand type d'excitation consiste à faire intervenir un niveau vide de la couche de valence (le plus souvent des cases p ou d).

Exemple des alcalino-terreux :

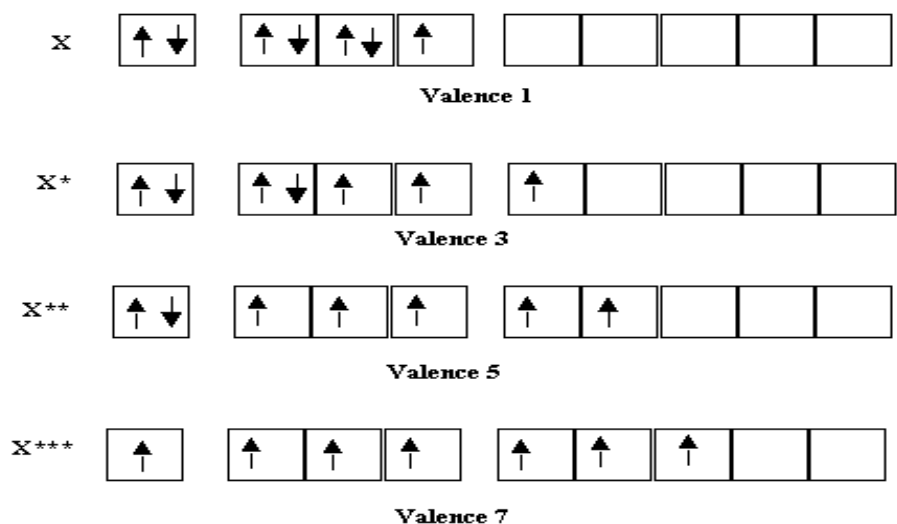
Ces éléments possèdent un doublet électronique qu'il est possible de désappairier pour permettre la création de deux liaisons de covalence normale.



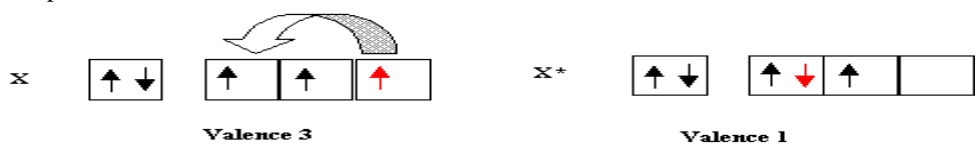
A partir de la troisième période, les niveaux d vont pouvoir eux aussi intervenir et permettre d'augmenter la valence des atomes concernés.

Exemple des Halogènes (excepté le Fluor)

Les Halogènes possèdent apparemment la valence 1 mais il leur est possible d'acquérir les valences 3, 5 et 7 par excitations successives sur leurs niveaux d.



Remarque : Les états excités sont signalés par des étoiles * placées en exposant. Le nombre d'étoiles correspond au nombre d'excitations. Toutes les excitations envisagées jusqu'ici avaient pour effet d'augmenter la valence des atomes. Il est quelquefois intéressant de diminuer celle-ci. Cela est possible par le mécanisme inverse. Au lieu de désappairier des doublets pour obtenir des électrons célibataires, il est possible d'apparier des électrons célibataires pour obtenir des doublets et ainsi diminuer la valence. **Exemple** :



1.4. DIAGRAMME DE LEWIS DES ATOMES

Eléments	Couche externe	Diagramme de LEWIS des atomes	Valence	Exemple
${}_1\text{H}$	$1s^1$	$\text{H}\bullet$	1	$\text{H}-\text{F}$
${}_2\text{He}$	$1s^2$	He	0	Nd
${}_4\text{Be}$	$2s^2$	$\bullet\text{Be}\bullet$	2	BeH_2
${}_5\text{B}$	$2s^2 2p^1$	$\bullet\text{B}\bullet$ •	3	BH_3
${}_6\text{C}$	$2s^2 2p^2$	• •• •	4	CH_4
${}_7\text{N}$	$2s^2 2p^3$	— •• •	3 ou 5	NH_3
${}_8\text{O}$	$2s^2 2p^4$	— •• —	2	H_2O
${}_9\text{F}$	$2s^2 2p^5$	 • —	1	HF
${}_{13}\text{Al}$	$3s^2 3p^1$	• •• •	3	AlCl_3
${}_{14}\text{Si}$	$3s^2 3p^2$	• •• •	4	SiH_4
${}_{15}\text{P}$	$3s^2 3p^3$	— •• •	3 5	PH_3 PCl_5
${}_{16}\text{S}$	$3s^2 3p^4$	— •• —	2	H_2S
${}_{17}\text{Cl}$	$3s^2 3p^5$	— • —	1 2 3 4 5	HCl ClO_2 ClO_3^- ClO_4^- ClF_5

2. TECHNIQUE DE CONSTRUCTION DES SCHEMAS DE LEWIS MOLECULAIRES

2.1. NOTION DE CHARGE FORMELLE :

Si on a des problèmes pour voir ces charges formelles une règle simple permet leur calcul à priori.

$$q = n - l - 2e$$

n = nombre d'électron de la couche de valence de l'atome considéré dans son état normal isolé.

l = nombre de liaisons formé par l'atome considéré dans la molécule étudiée.

e = nombre de doublets libres pour l'atome considéré dans la molécule étudiée.

2.2. METHODES RAPIDES DE DETERMINATION DES SCHEMAS DE LEWIS MOLECULAIRES

Il est possible de déterminer beaucoup plus rapidement le schéma de Lewis moléculaire en utilisant les règles suivantes :

1) On suppose que l'atome central peut utiliser tous les électrons présents sur sa couche de valence pour contracter des liaisons avec les atomes latéraux. Cela revient à supposer qu'il existe un hypothétique état excité dans lequel tous les électrons de l'atome central sont célibataires. On pourra alors construire la molécule uniquement avec des liaisons de covalence normales. On compte donc tous les électrons de la couche de valence de l'atome central. Soit C ce nombre.

2) Dans le cas des ions moléculaires la charge de l'ion est supposée être celle de l'atome central. On ajoute donc autant d'électrons à l'atome central qu'il y a de charges négatives. Inversement on enlève autant d'électrons à l'atome central qu'il y a de charges positives. On ajoute (ou enlève) donc la charge Q de l'ion au nombre C trouvé précédemment. Soit N le nombre trouvé. $N = C \pm Q$

3) On suppose que les atomes latéraux n'utilisent que leurs électrons célibataires pour se lier à l'atome central. Cela revient à dire qu'ils s'unissent à lui par une liaison simple s'il possède 1 électron célibataire, double s'ils en possèdent 2 et triple s'ils en possèdent 3.

4) Sur les hypothèses précédentes on construit un premier schéma de Lewis moléculaire, faisant apparaître les diverses liaisons simples ou multiples unissant l'atome central aux autres atomes.

5) On dénombre ensuite les électrons appartenant à l'atome central engagés dans des liaisons. Ce nombre est égal au nombre total des liaisons puisqu'on a supposé qu'il n'y avait que des liaisons de covalence normales dans lesquelles chaque atome fournit un électron. Soit L le nombre trouvé.

6) On retranche ensuite le nombre total des électrons de liaison L du nombre total d'électrons de l'atome central N. Le nombre E obtenu correspond au nombre d'électrons de l'atome central non utilisés pour des liaisons. $E = N - L$. Il suffit de diviser ce nombre par deux pour obtenir le nombre de doublets libres de l'atome central.

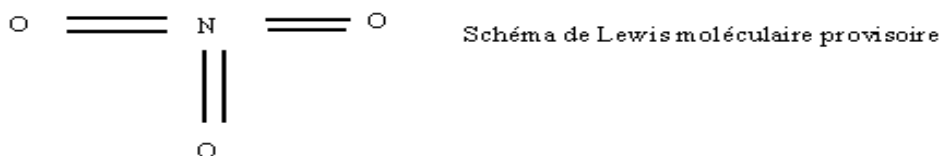
7) On complète ensuite le schéma de Lewis moléculaire écrit précédemment en y faisant figurer les doublets libres de l'atome central ainsi que ceux des atomes latéraux. On y fait aussi figurer les éventuelles charges formelles.

8) Le schéma obtenu correspond souvent à une forme mésomère de faible poids statistique, voire à une forme impossible. On corrigera donc le schéma obtenu par des déplacements électroniques judicieux pour obtenir une forme plus représentative à haut poids statistique.

Pour illustrer cette méthode nous allons l'appliquer au cas de NO_3^- .

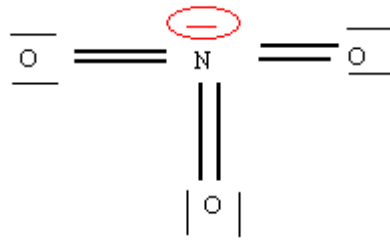


Une charge négative ($Q = 1$)
 $N = C + Q = 5 + 1 = 6$

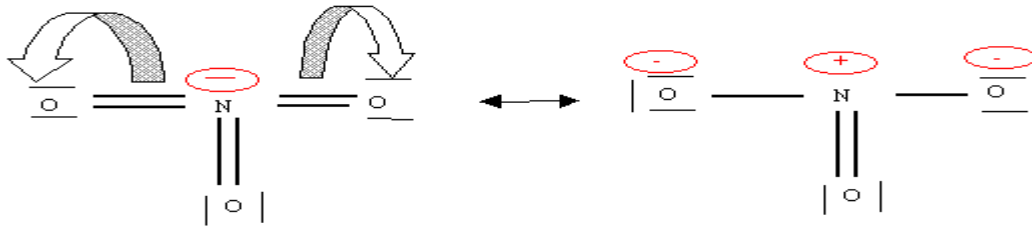


Le nombre d'électrons engagé dans des liaisons L est de 6, puisqu'il y a 6 liaisons et que chaque atome y contribue à égalité. L'atome d'azote utilise donc tous ses électrons pour faire des liaisons et ne possède donc pas de doublets libres $E = N - L = 6 - 6 = 0$

Il nous suffit donc d'ajouter les doublets libres des atomes d'oxygène et à faire figurer les charges formelles pour obtenir la structure de Lewis moléculaire complète.



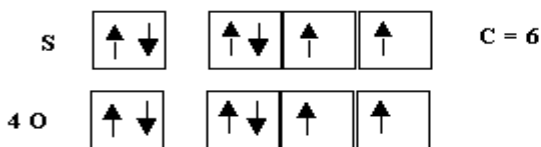
La structure obtenue par cette technique possédera toujours un maximum de liaisons. Ici on obtient 6 liaisons autour de l'azote, ce qui est impossible puisqu'en tant qu'élément de la deuxième période il ne peut en avoir que 4 au maximum. De plus l'électronégativité n'est pas respectée puisque O est plus électronégatif que N c'est O qui devrait porter la charge négative. Toutes ces raisons conduisent à rejeter cette structure et essayer de la modifier. Cela est possible par des déplacements électroniques judicieusement choisis. Puisque nous avons deux liaisons en trop, nous allons les supprimer par rabattement des doublets de liaison vers les oxygènes.



Cette technique rapide est efficace, mais il est néanmoins plus prudent de ne l'utiliser qu'à titre de vérification, au moins dans un premier temps jusqu'à ce que le modèle de Lewis soit bien maîtrisé. Le schéma sous forme de cases quantiques étant bien plus parlant et permettant de mieux comprendre la construction de la molécule, il est important de le représenter, même si l'on n'utilisera par la suite que les schémas "standards".

Cas de l'ion Sulfate SO_4^{2-}

Nous allons ici utiliser les méthodes rapides puis vérifier notre résultat par la première méthode.

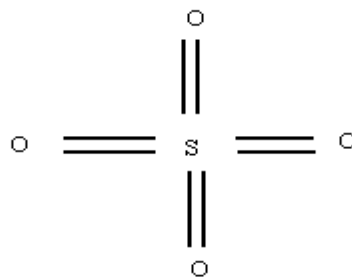


Prévision du nombre total de paires :

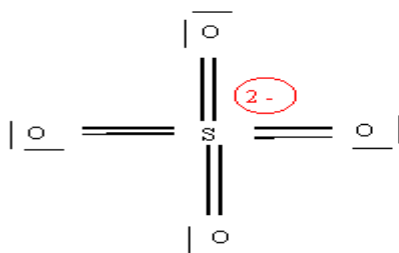
$6 + (4 * 6) + 2 = 32$ électrons
 soit 16 paires au total à répartir sur les 5 atomes.
 Cette répartition est assez simple quand on a l'habitude, mais assez hasardeuse si l'on manque d'expérience. Nous vérifierons simplement que notre compte est bon à la fin.

2 charges négatives $Q = 2$

$N = 6 + 2 = 8$ électrons



Il y a 4 double liaisons, soit 8 liaisons au total. $L = 8$; $E = N - L = 8 - 8 = 0$; Le soufre ne possède donc pas de doublets libres.



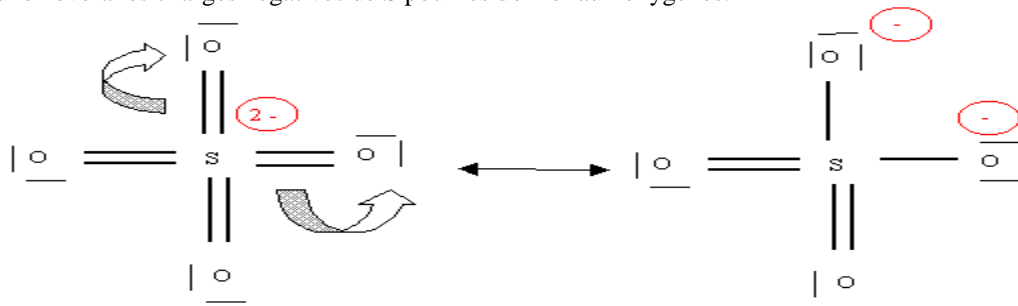
Il y a bien un total de 16 paires :
 8 paires de liaisons
 8 doublets libres

$$q_O = 6 - 2 - 4 = 0$$

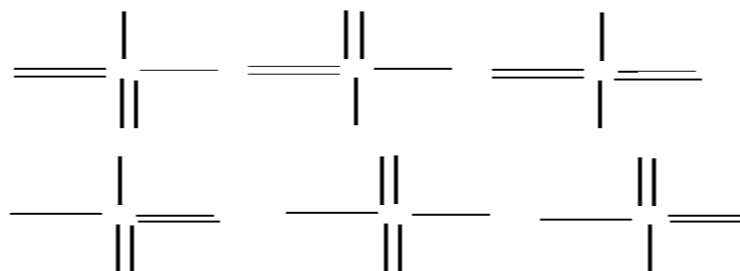
$$q_S = 6 - 8 - 0 = -2$$

Cette structure possède 8 liaisons, cela n'est pas impossible puisque S est de la troisième période. L'atome de soufre porte deux charges négatives (8 électrons au lieu de 6) ce qui est beaucoup, de plus O est plus électronégatif que S et devrait

donc être porteur des charges négatives. Nous allons donc "améliorer" cette structure en transférant des doublets de liaisons vers O, ce qui enlèvera les charges négatives de S pour les donner aux oxygènes.

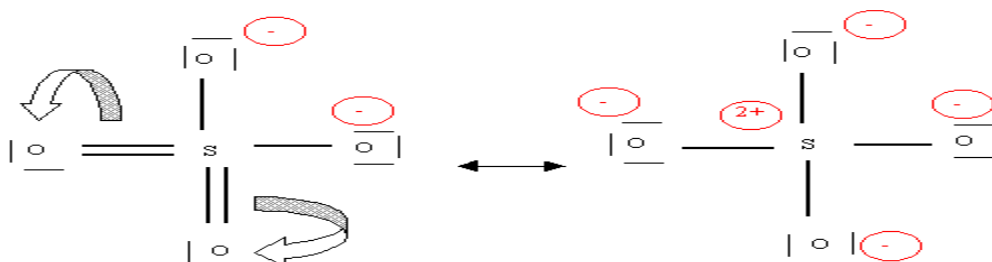


La structure obtenue est en réalité multiple puisque les oxygènes peuvent échanger leurs rôles. Il existe en fait 6 formes équivalentes qu'on peut représenter schématiquement ainsi :

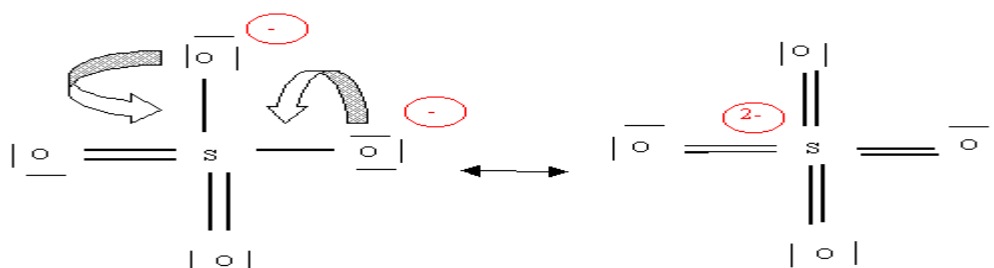


Remarque : Il s'agit là de la forme mésomère la plus représentative de la molécule. D'autres formes de poids statistique moindre peuvent aussi exister.

Par exemple une forme avec 4 simples liaisons

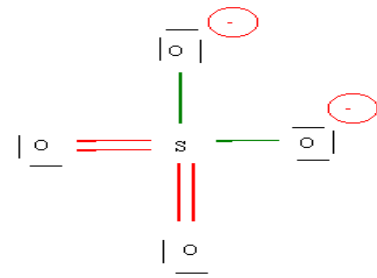
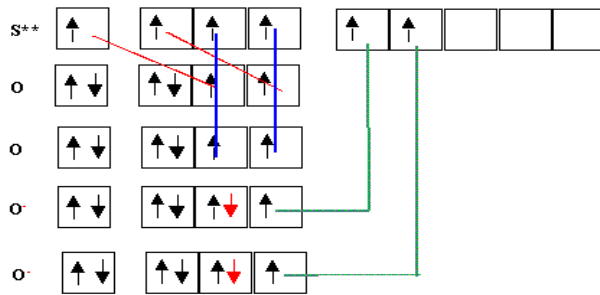


Ou une forme avec 4 liaisons doubles



Ces formes limites n'auront qu'un faible poids statistique en raison essentiellement des deux charges portées par l'atome de soufre. Elles contribuent néanmoins à décrire la molécule en montrant que les liaisons sont toutes identiques entre elles et intermédiaires entre des liaisons simples et doubles.

Il ne nous reste plus qu'à construire le schéma de Lewis sous forme de cases quantiques à titre de vérification. Nous ne le ferons que pour la forme la plus représentative.



Les deux exemples que nous venons de traiter n'impliquaient pas la présence de doublets libres sur l'atome central. Nous allons étudier maintenant un tel cas de figure.

La molécule d'Ozone O_3



Atome central : $C = 6$
Pas de charges : $N = C = 6$



Atomes latéraux



Prévision du nombre total de paires :
 $3 * 6 = 18$ électrons soit 9 paires

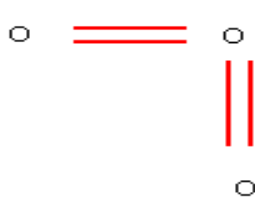
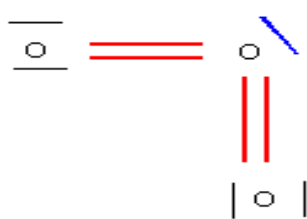


Schéma de Lewis provisoire :
2 doubles liaisons soit 4 liaisons soit $L = 4$
 $E = N - L = 6 - 4 = 2$
L'atome central possède donc un doublet libre

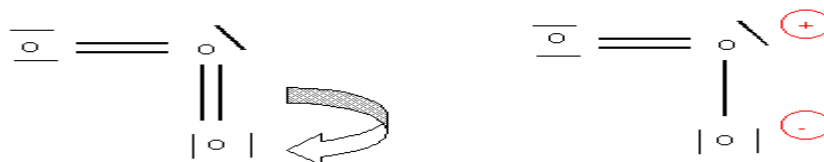


Doublet libre

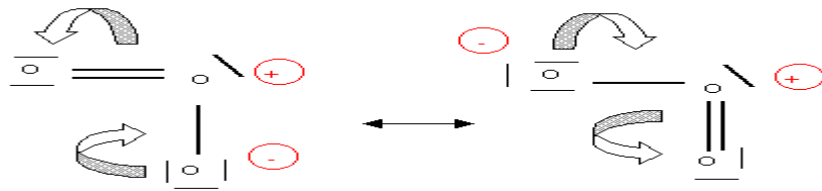
Pas de charges formelles (6 électrons par oxygène)
 $qO = 6 - 4 - 2 = 0$ (O central)
 $qO = 6 - 2 - 4 = 0$ (O latéral)

Il y a bien 9 paires au total : 4 paires de liaisons et 5 doublets libres

Cette structure paraît à première vue satisfaisante mais en réalité elle est impossible car le doublet libre comptant comme une liaison supplémentaire l'atome d'oxygène central porterait 5 liaisons ce qui lui est interdit par son appartenance à la deuxième période. Pour remédier à ce problème il suffit de rabattre une des liaisons vers un des oxygènes latéraux.

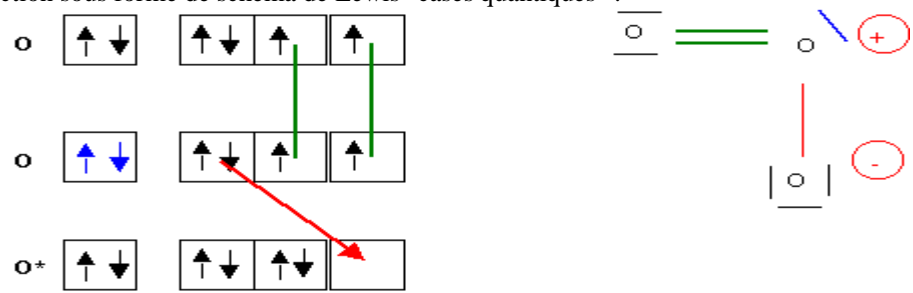


Cette forme est en réalité double puisque les oxygènes latéraux peuvent échanger leurs rôles.



$$\begin{aligned}
 q_o &= 6 - 2 - 4 = 0 \text{ (O latéral doublement lié)} \\
 q_o &= 6 - 1 - 6 = -1 \text{ (O latéral simplement lié)} \\
 q_o &= 6 - 3 - 2 = +1 \text{ (O central)}
 \end{aligned}$$

Et la construction sous forme de schéma de Lewis "cases quantiques" :



3. LIAISONS POLARISEES - MOMENT DIPOLAIRES - IONICITE DES LIAISONS

Quand une liaison est formée entre deux atomes différents, le doublet d'électrons a tendance à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif. La liaison n'est pas symétrique, l'atome le plus électronégatif reçoit un excès d'électrons et acquiert donc une charge négative. Inversement l'autre atome perd des électrons et acquiert une charge positive. La molécule est alors un dipôle électrique, on dit que la liaison est polarisée.

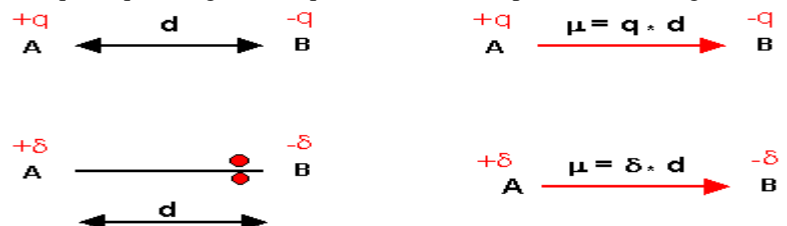


Remarque : La charge δ doit normalement être exprimée en Coulombs (C), en pratique on utilise très souvent comme unité la charge e de l'électron (soit $1,6 \cdot 10^{-19}$ C). Les charges δ (exprimées en unité e) ne sont pas des charges entières, ces charges sont totalement différentes des charges formelles des schémas de Lewis moléculaires et ne doivent pas être confondues avec elles.

La liaison polarisée possède un moment dipolaire $\vec{\mu}$

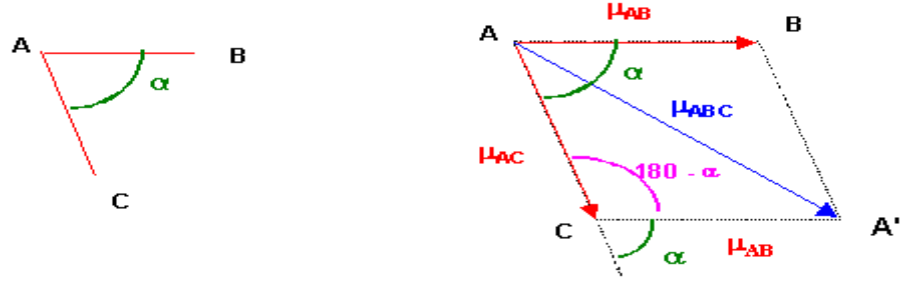
Ce moment dipolaire est une grandeur vectorielle caractérisé par :

- direction : celle de la liaison
- sens : du pôle + vers le pôle -.
- Norme ou intensité : $\mu = q \cdot d$ (q = charge électrique, d = distance séparant les 2 charges)



L'unité internationale du moment dipolaire est le Coulomb.mètre (C.m). En pratique on utilise souvent une unité plus adaptée le Debye (D). La conversion est la suivante : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$.

Pour les molécules poly atomiques les moments dipolaires des liaisons s'ajoutent vectoriellement.



Théorème de Pythagore généralisé : Triangle ACA'

$$d_{ABC}^2 = d_{AB}^2 + d_{AC}^2 - 2 d_{AB} d_{AC} \cos (180 - \alpha)$$

$$d_{ABC}^2 = d_{AB}^2 + d_{AC}^2 + 2 d_{AB} d_{AC} \cos \alpha$$

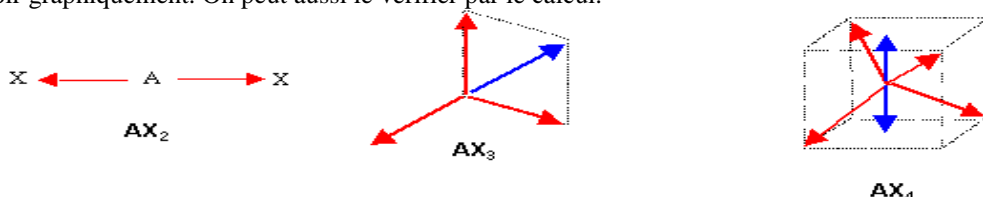
On peut ainsi calculer à priori le moment dipolaire global d'une molécule si l'on connaît les moments dipolaires partiels associés à chaque liaison ou inversement calculer les moments dipolaires de liaisons si on connaît le moment dipolaire global.

Remarque : Cette méthode est assez approximative. D'une part les moments dipolaires de liaisons donnés par les tables ne sont que des valeurs moyennes, d'autre part l'environnement influe sur leurs valeurs. Ainsi la présence de doublets libres modifie parfois sensiblement la valeur des moments dipolaires globaux, en effet le doublet libre possède lui aussi son propre moment dipolaire partiel et il faudrait normalement en tenir compte dans le calcul du moment global. Dans la pratique on néglige cet effet et on ne tient pas compte des doublets libres ce qui peut parfois modifier sensiblement le résultat.

Influence de la géométrie moléculaire sur les moments dipolaires globaux :

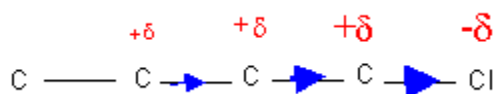
La présence de liaisons polarisées n'implique pas l'existence d'un moment dipolaire global de la molécule, en effet les moments dipolaires des liaisons peuvent s'annuler les uns les autres pour des raisons géométriques. Nous allons voir quelques cas de telles situations :

Les molécules linéaires symétriques de type AX₂ ne posséderont pas de moment dipolaire puisque les moments des liaisons s'annulent mutuellement. Il en sera de même pour les molécules symétriques de type AX₃ ou AX₄. On peut assez facilement le voir graphiquement. On peut aussi le vérifier par le calcul.



Effet Inductif :

La présence d'une liaison polarisée dans une molécule polyatomique a des effets qui se manifestent à assez longue distance. Cet effet de propagation de la polarisation est appelé effet inductif et est très utilisé en chimie organique pour expliquer certaines propriétés des molécules. Cet effet inductif se manifeste jusqu'à deux ou trois liaisons plus loin en s'atténuant avec la distance. Des atomes éloignés sont donc affectés comme le montre la figure.



Ionicité des liaisons :

- Une liaison entre deux atomes identiques ne sera pas polarisée (sauf effet important de l'environnement), cette liaison sera purement covalente et ne possédera, ni moment dipolaire, ni charges partielles.

- Une liaison entre deux atomes d'électronégativités très différentes sera au contraire très polarisée et présentera un fort moment dipolaire et des charges partielles importantes. A la limite la charge partielle pourra atteindre la valeur 1 qui correspond au transfert total du doublet électronique d'un atome sur l'autre. On obtient alors deux ions, on a affaire à une liaison purement ionique.

- Si l'électronégativité des atomes impliqués dans la liaison est peu différente on aura bien évidemment une situation intermédiaire.

On exprime l'ionicité d'une liaison par son pourcentage d'ionicité.

Sa détermination nécessite la connaissance du moment dipolaire de liaison et de la longueur de celle-ci.

Il se calcule de la manière suivante :

$$q_{\text{exp}} = \mu / d$$

$$q_{\text{théo}} = e \cdot \delta$$

$$q_{\text{exp}} / q_{\text{théo}} = \mu / e \cdot d = \delta \quad (\text{caractère ionique partiel et } \delta \% : \text{pourcentage de caractère ionique})$$

4. LA GEOMETRIE DES MOLECULES

4.1. FORME GEOMETRIQUE DES MOLECULES - METHODE V.S.E.P.R (ou R.P.E.C.V)

Les molécules possèdent une certaine forme géométrique. Les liaisons autour de l'atome central ont une certaine orientation qui va donner une forme particulière à la molécule. L'objet de ce chapitre va être la prévision à priori de la forme d'une molécule. Le problème ne se pose que pour les molécules comportant au moins trois atomes, en effet les molécules diatomiques seront forcément linéaires puisque deux points ne peuvent qu'être alignés. A partir de trois atomes on va pouvoir obtenir plusieurs géométries différentes selon les angles que feront les liaisons entre elles.

Principe de la Méthode V.S.E.P.R

Cette méthode mise au point par Gillespie permet de prévoir très simplement la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de Lewis moléculaire.

Le sigle V.S.E.P.R signifie en anglais " Valence Shell Electronic Pairs Répulsion ", ce qui traduit en français donne " Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence" soit R. P. E. C.V. L'hypothèse de Gillespie est qu'un atome ayant une symétrie sensiblement sphérique, les doublets présents sur la couche de valence vont devoir se répartir à la surface d'une sphère. Cette répartition ne se fait pas au hasard, les doublets électroniques étant chargés négativement se repoussent et vont se placer de manière à être le plus éloigné possible les uns des autres. On obtient ainsi une figure de répulsion différente selon le nombre des doublets présents.

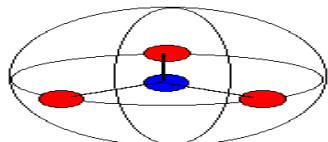
- Deux doublets vont se placer aux deux extrémités d'un diamètre de la sphère. La figure de répulsion est un segment de droite.
- Trois doublets vont se placer sur un plan équatorial de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un triangle équilatéral à 120° les unes des autres.
- Quatre doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un tétraèdre à $109,5^\circ$ les unes des autres.
- Cinq doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un bi-pyramide à base triangulaire. Les trois premiers se plaçant à 120° les uns des autres sur un plan équatorial, les deux autres venant se placer de part et d'autre de ce plan.
- Six doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'une bi-pyramide à base carrée ou octaèdre, les quatre premiers se plaçant aux sommets d'un carré dans un plan équatorial, les deux autres venant se placer de part et d'autre de ce plan.

Il existe d'autres figures de répulsions pour un nombre plus élevé de doublets mais nous ne les étudierons pas ici.

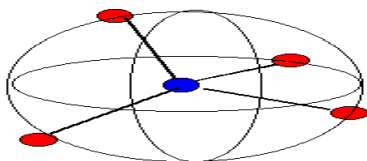
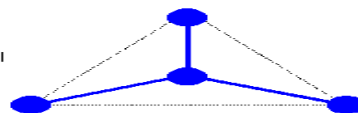
La méthode V.S.E.P.R consiste donc à déterminer la position relative des doublets entourant l'atome central, ces doublets pourront être de deux sortes :

- doublets participant à une liaison avec un autre atome. Ces doublets de liaison seront désignés par la lettre X
- doublets libres ne participant pas à une liaison avec un autre atome. Ces doublets libres seront désignés par la lettre E.

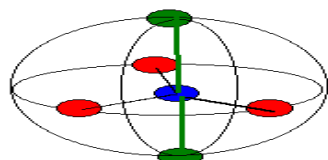
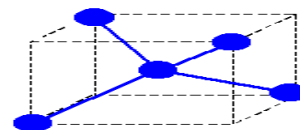
Ces deux types de doublets participeront à la figure de répulsion et détermineront la géométrie moléculaire. L'orientation relative des doublets de liaison fixera les directions de ces liaisons et donc la géométrie de la molécule.



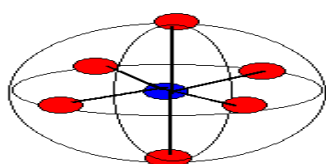
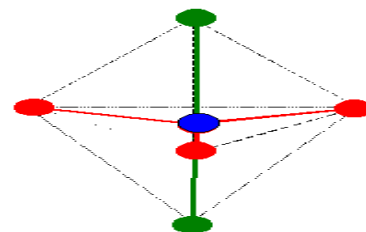
3 doublets
Figure de répulsion : Triangle équilatéral
3 angles de 120°
Figure plane
Tous les sommets sont équivalents



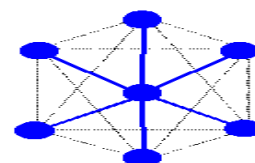
4 doublets
Figure de répulsion : Tétraèdre
Angles de $109^\circ 27'$
Figure inscrite dans un cube
Tous les sommets sont équivalents



5 doublets
Figure de répulsion : bi-pyramide à base triangulaire
Angles de 120° et de 90°
Les sommets ne sont pas équivalents :
Sommets de type équatorial
Sommets de type axial

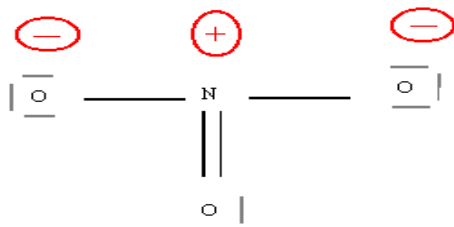


6 doublets
Figure de répulsion : Octaèdre
Angles de 90°
Tous les sommets sont équivalents

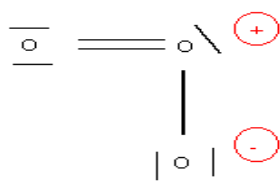


4.2. DETERMINATION DE LA GEOMETRIE MOLECULAIRE :

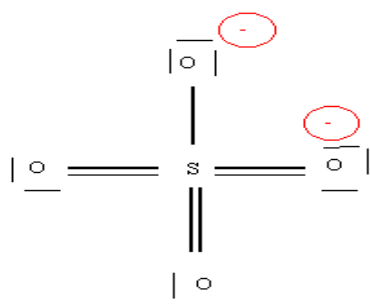
Le premier travail consiste à trouver le schéma de Lewis moléculaire afin de connaître le nombre de doublets entourant l'atome central et par là même la figure de répulsion correspondante et donc la géométrie moléculaire. Nous avons décrit en détail la manière de procéder pour obtenir ce schéma de Lewis moléculaire. Nous allons distinguer plusieurs types moléculaires conduisant à des géométries différentes, selon le nombre total de doublets entourant l'atome central. Un type moléculaire sera décrit par le symbolisme suivant : AX_nE_m , A désigne l'atome central, n est le nombre d'atomes directement liés à l'atome central, m est le nombre de doublets libres de l'atome central. Reprenons les exemples du chapitre précédent pour illustrer cette codification :



Trois atomes liés à l'atome central : $n=3$
 Pas de doublets libres sur l'atome central : $m=0$
 Type moléculaire : AX_3E_0 ou plus simplement AX_3



Deux atomes liés à l'atome central : $n=2$
 Un doublet libre sur l'atome central : $m=1$
 Type moléculaire : AX_2E



Quatre atomes liés à l'atome central : $n=4$
 Pas de doublets libres sur l'atome central : $m=0$
 Type moléculaire : AX_4E_0 ou plus simplement AX_4

Faisons tout de suite deux remarques importantes :

- Dans la méthode V.S.E.P.R la géométrie est déterminée uniquement par la répulsion entre les doublets de l'atome central. Les doublets libres des atomes latéraux n'entrent donc pas en ligne de compte.
- Les liaisons multiples n'interviennent pas dans la détermination du type moléculaire. Elles sont considérées comme des liaisons simples. Ce n'est donc pas le nombre total de doublets de liaisons qui compte mais le nombre d'atomes liés à l'atome central. Cela est dû au fait que l'on s'intéresse aux directions des liaisons et non à leur nombre. Qu'une liaison soit double ou triple elle ne prend évidemment qu'une seule direction. La nature de la liaison n'importe donc pas pour la détermination du type moléculaire.

Une fois le type moléculaire déterminé il suffit de chercher la figure de répulsion associée pour déterminer la géométrie moléculaire. N'oublions pas que c'est le nombre total de doublets qui détermine celle-ci (mis à part la remarque précédente concernant les liaisons multiples). C'est donc la somme $p = n + m$ qui va fixer la géométrie. Selon la valeur de p on aura les figures de répulsions suivantes :

$p = 2$: Droite

$p = 3$: Triangle équilatéral

$p = 4$: Tétraèdre

$p = 5$: Bi-pyramide à base triangulaire

$p = 6$: Octaèdre

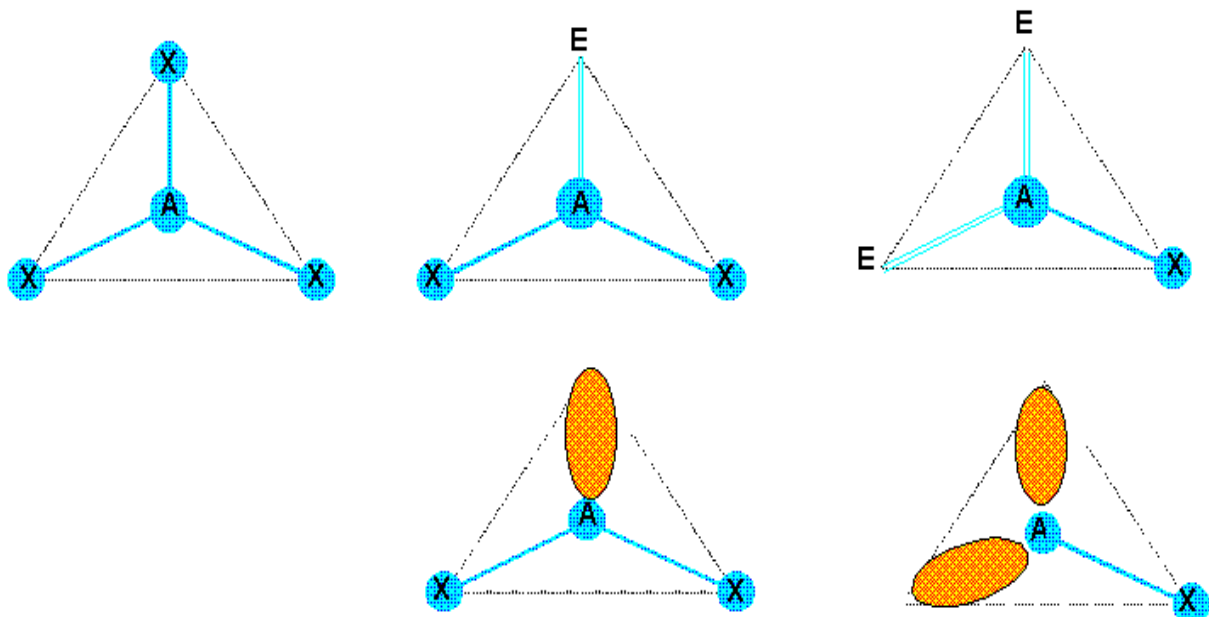
La connaissance de la figure de répulsion n'est pas tout à fait suffisante pour connaître la géométrie de la molécule, en effet les doublets libres participent à la figure de répulsion mais pas directement dans la forme de la molécule qui va être déterminée par l'orientation relative des liaisons. Une molécule de type AX_3 avec trois atomes latéraux n'aura évidemment pas la même forme qu'une molécule de type AX_2E avec deux atomes latéraux, bien que la figure de répulsion associée soit la même dans les deux cas. Nous allons à présent étudier chaque cas de figure.

1) Trois doublets $p = 3$

Figure de répulsion : Triangle équilatéral

Types moléculaires : AX_3 - AX_2E - AXE_2

Nous allons représenter ces trois types moléculaires. Les trois sommets étant équivalents la position des doublets libres n'a aucune importance. Les doublets libres seront représentés soit par la lettre E, soit sous formes de lobes.



L'examen des figures obtenues montre que :

La molécule AX_3 est bien une molécule triangulaire plane.

La molécule AX_2E aura la forme d'un V avec un angle de 120° .

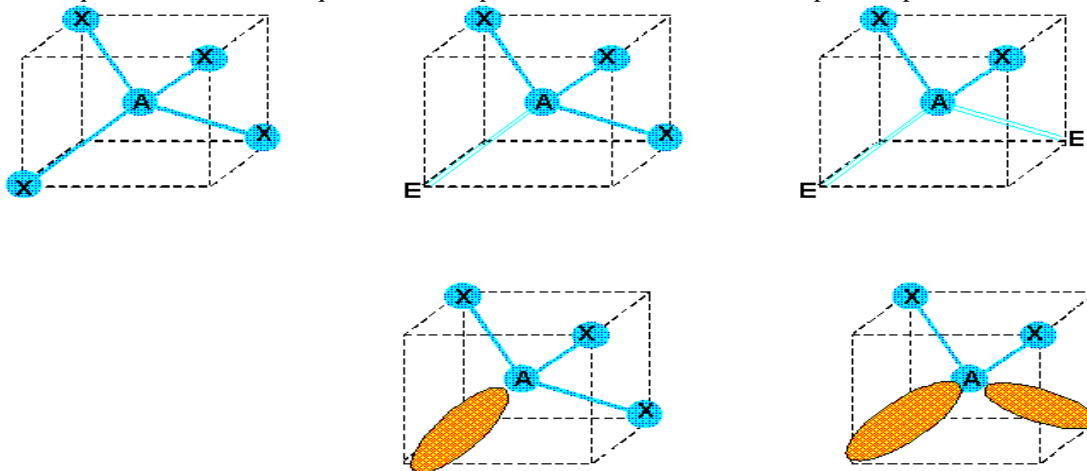
La molécule AXE_2 sera linéaire.

2) Quatre doublets $p = 4$

Figure de répulsion : Tétraèdre

Types moléculaires : AX_4 , AX_3E , AX_2E_2 , AXE_3

Ici aussi les quatre sommets sont équivalents et la position des doublets libres n'a pas d'importance.



L'examen des figures obtenues montre que :

La molécule de type AX_4 est bien tétraédrique

La molécule de type AX_3E est en réalité un tétraèdre amputé d'un de ses sommets, la molécule sera donc en fait pyramidale.

La molécule de type AX_2E_2 aura la forme d'un V avec un angle de $109,5^\circ$.

La molécule de type AXE_3 (non représentée) sera bien évidemment linéaire.

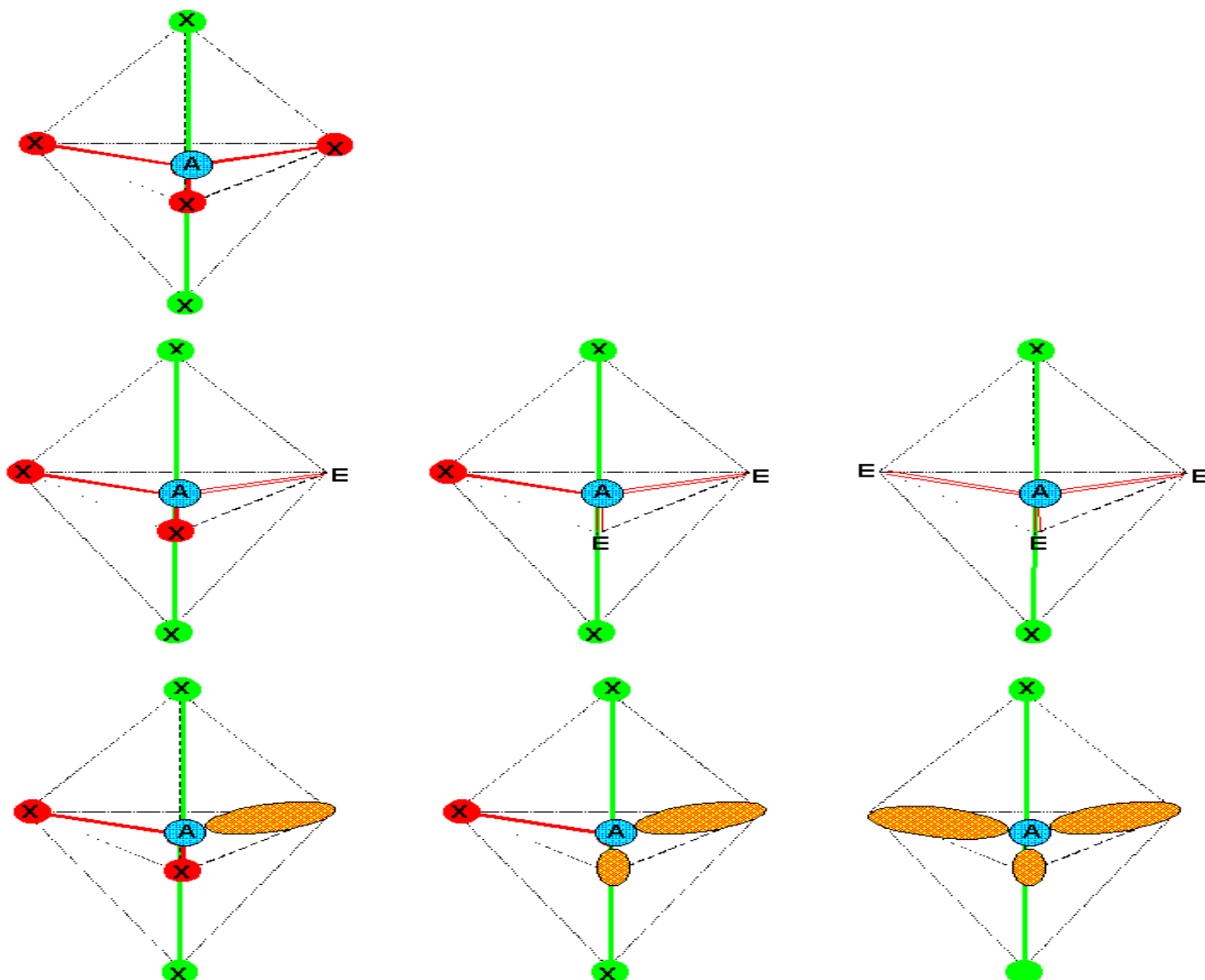
4) 5 doublets $p=5$

Figure de répulsion : Bi-pyramide à base triangulaire

Types moléculaires : AX_5 , AX_4E , AX_3E_2 , AX_2E_3 , AXE_4

Dans ce cas de figure les sommets ne sont plus équivalents et la place relative des doublets libres aura son importance. Pour savoir comment placer ces doublets libres nous admettons qu'un doublet engagé dans une liaison est "moins encombrant" qu'un doublet libre. Autrement dit un doublet libre occupe un volume plus important qu'un doublet de liaison. Nous reviendrons plus tard sur cette notion d'encombrement. Les doublets libres vont donc se placer sur les sommets qui leur offrent la place la plus grande. Ces sommets sont les sommets équatoriaux, en effet sur de tels sommets offrent des angles de 120° alors que les sommets axiaux n'offrent que des angles de 90° .

La règle que nous retiendrons est donc que pour de telles structures les doublets libres se placeront prioritairement en positions équatoriales.

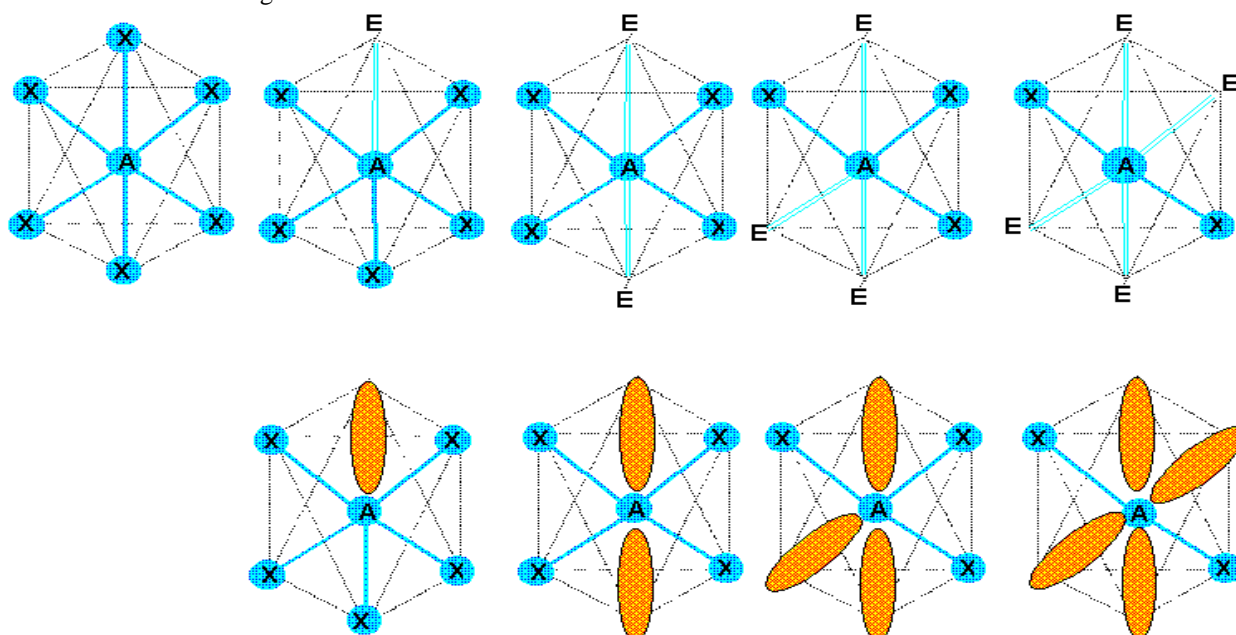


5) 6 doublets $p = 6$

Figure de répulsion : Octaèdre

Types moléculaires : $AX_6, AX_5E, AX_4E_2, AX_3E_3, AX_2E_4, AXE_5$

Les sommets sont tous équivalents. La position du premier doublet libre est donc indifférente. En revanche le deuxième doublet libre se placera obligatoirement à l'opposé du premier. De même, le quatrième doublet libre se placera à l'opposé du troisième. On obtient les figures suivantes :



Les figures obtenues montre que :

- La molécule AX_6 sera octaédrique
- La molécule AX_5E aura la forme d'une pyramide à base carrée.
- La molécule AX_4E_2 sera plan carrée.
- La molécule AX_3E_3 aura la forme d'un T.
- La molécule AX_2E_4 sera linéaire.

Le tableau suivant résume tous les cas rencontrés :

Tableau récapitulatif

p	n	m	type	Figure de répulsion	Géométrie	Angles	Exemples
2	2	0	AX_2	Droite	Linéaire	180	$\underline{BeCl}_2, \underline{CO}_2, \underline{HCN}$
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	
3	3	0	AX_3	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	$\underline{BF}_3, \underline{AlCl}_3$
3	2	1	AX_2E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V	120	$\underline{SO}_2, \underline{SnCl}_2, O_3$
3	1	2	AXE_2	Triangle équilatéral	Linéaire	180	
4	4	0	AX_4	Tétraèdre	Tétraèdre	109,5	$\underline{CH}_4, \underline{NH}_4^+, \underline{SO}_4^{2-}$
4	3	1	AX_3E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109,5	$\underline{NH}_3, \underline{H}_3O^+$
4	2	2	AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée Forme de V	109,5	$\underline{H}_2O, \underline{H}_2S$
4	1	3	AXE_3	Tétraèdre	Linéaire	180	
5	5	0	AX_5	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	120 et 90	\underline{PCl}_5
5	4	1	AX_4E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	$\underline{SF}_4, \underline{TeCl}_4$
5	3	2	AX_3E_2	Bi-pyramide triangle	Forme de T	90	$\underline{ICl}_3, \underline{ClF}_3$
5	2	3	AX_2E_3	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	$I_3^-, \underline{XeF}_2, \underline{ICl}_2^-$
5	1	4	AXE_4	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	
6	6	0	AX_6	Octaèdre	Octaèdre	90	\underline{SF}_6
6	5	1	AX_5E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	$\underline{BrF}_5, \underline{IF}_5$
6	4	2	AX_4E_2	Octaèdre	Carrée (plane)	90	$\underline{XeF}_4, \underline{BrF}_4^-$
6	3	3	AX_3E_3	Octaèdre	Forme de T	90	
6	2	4	AX_2E_4	Octaèdre	Linéaire	180	