

Chapitre V : La liaison chimique (Partie III)

1.5. Liaison chimique :

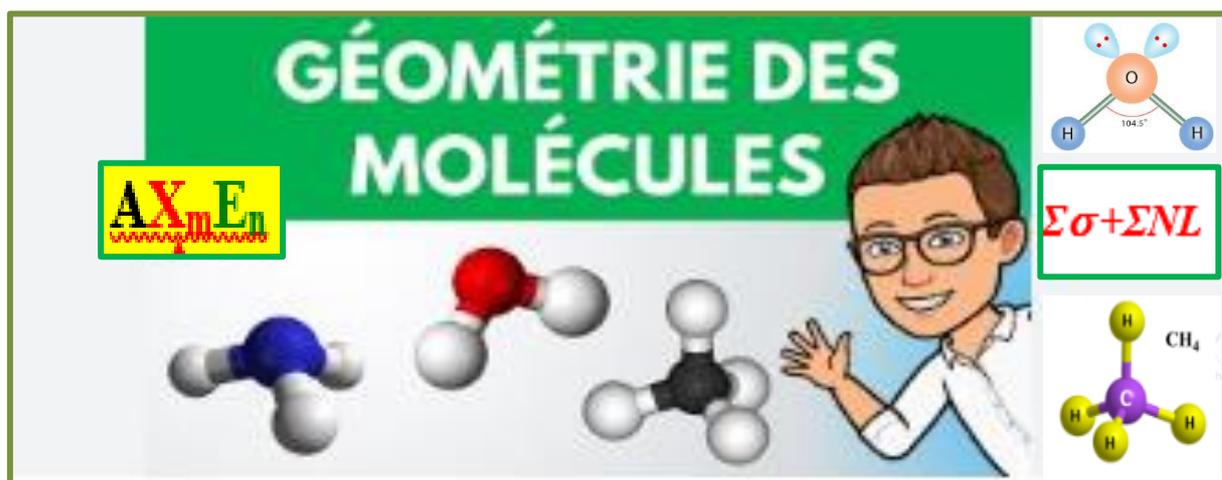
1.5.1. Introduction : liaisons fortes et liaisons faibles

1.5.2. Représentation de la liaison chimique : Diagramme de Lewis

1.5.3. Différent types de liaisons fortes (liaison covalente, liaison ionique, liaison métallique)

1.5.4. Caractère ionique d'une liaison covalent

1.5.5. Géométrie des molécules : Théorie V.S.E.P.R (Règle de Gillespie)



Dr : ZAABAT. N

Année universitaire : 2024-2025

Chapitre V : La liaison chimique (partie III)

Partie III : La géométrie des molécules (méthode de Gillespie ou VSEPR)

L'utilisation de la représentation de Lewis complétée par L'hybridation est une méthode assez longue pour déterminer la géométrie d'une molécule.

La méthode **VSEPR** signifie en anglais (**V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion) et en français " Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence" est une méthode simple qui permet de prévoir la géométrie des molécules polyatomiques. Elle était développée par Niels Gillespie.

Soit un atome central **A** lié à des atomes **X** et entouré de doublets non liants. La forme de la molécule correspond à une disposition des directions électroniques autour de A minimisant l'énergie de la molécule, c'est à dire les doublets liants et non liants se repoussent mutuellement et se localisent dans les positions qui minimisent les répulsions électroniques et augmente la stabilité de la molécule.

La structure adoptée par la molécule est celle pour laquelle les électrons externes de chaque atome s'écartent au maximum les uns des autres.

La molécule polyatomique selon Gillespie est symbolisée par : **AX_mE_n**

A : est un atome central

X : est un atome lié à A

E : est une paire électronique (ou doublet) libre de l'atome central.

m : nombre de liaison

n : le nombre de doublets non liants (libres) de l'atome central

L'application de la règle de Gillespie nous permet de trouver le type d'hybridation de l'atome central et de déterminer la géométrie de la molécule.

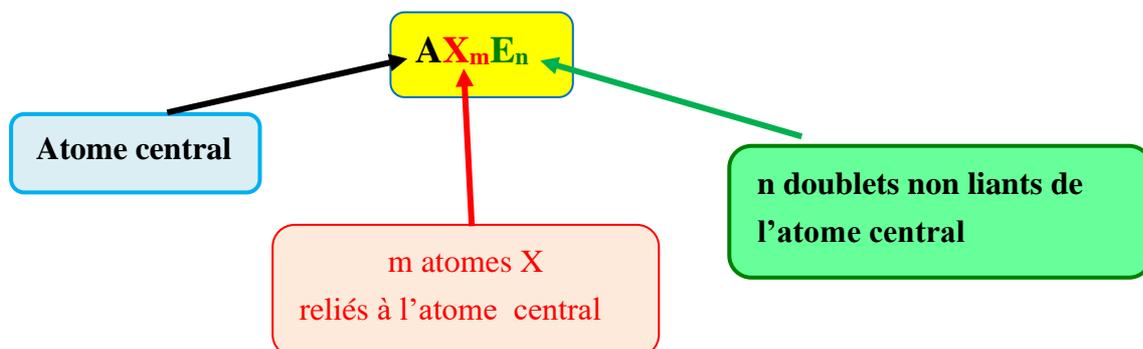


R. J Gillespie

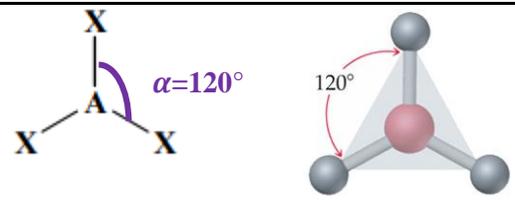
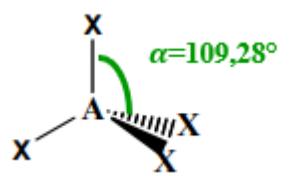
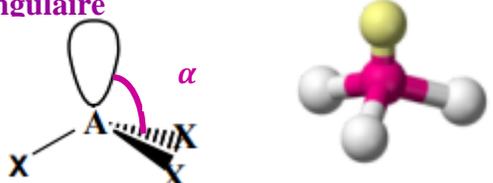
La disposition des atomes dans une molécule de type **AX_mE_n** est déterminée par la somme **$\Sigma\sigma + \Sigma NL$**

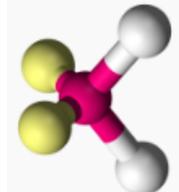
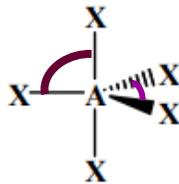
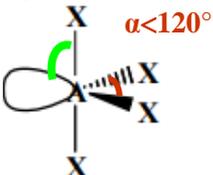
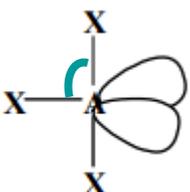
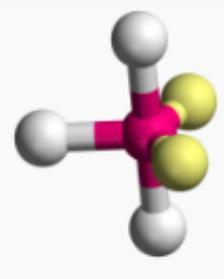
$\Sigma\sigma$: la somme des liaisons σ que l'atome central peut former avec les autres atomes de la molécule

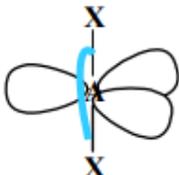
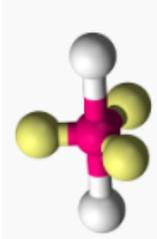
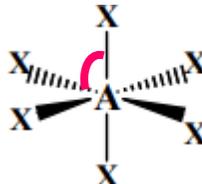
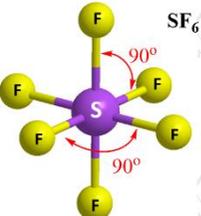
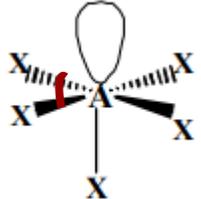
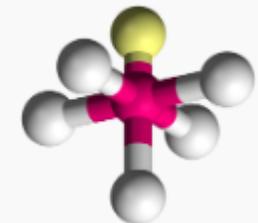
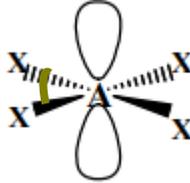
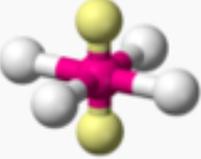
ΣNL : la somme des doublets non liants de l'atome central



Structure des molécules et des ions selon la méthode VSEPR (AX_mE_n)

m+n	m	n	Type	$\Sigma\sigma+\Sigma NL$	Hybridation	Géométrie (forme et représentation)	Exemple
2	2	0	AX_2	2	sp	Linéaire $\alpha=180^\circ$ 	CO_2 , HCN , $BeCl_2$, NO^{+2} , BeF_2
3	3	0	AX_3	3	sp^2	Triangulaire $\alpha=120^\circ$ 	BF_3 , BCl_3 , COF_2 NO^{-3} , $COCl_2$, CO_3^{-2}
	2	1	AX_2E_1	3	sp^2	Coudée $\alpha < 120^\circ$ 	SO_2 , O_3 , $SnCl_2$, $NOCl$
4	4	0	AX_4	4	sp^3	Tétraèdre $\alpha=109^\circ28'$ 	CH_4 , $CHCl_3$, NH^{+4} , SO_4^{-2}
	3	1	AX_3E_1	4	sp^3	Pyramide à base triangulaire $\alpha < 109^\circ 28'$ 	H_3O^+ , PCl_3 , NH_3 , SO_3^{-2}

	2	2	AX_2E_2	4	sp^3	Coudée $\alpha \approx 104^\circ$  	$H_2O, ClO_2^-, SCl_2, NH_2^-$
5	5	0	AX_5	5	sp^3d	Bi-pyramide à base triangulaire $\beta = 90^\circ$  $\alpha = 120^\circ$	PCl_5, PF_3Cl_2, SOF_4
	4	1	AX_4E_1	5	sp^3d	Tétraèdre déformé $\beta < 90^\circ$ 	$SeCl_4, IOF_3,$
	3	2	AX_3E_2	5	sp^3d	En forme T $\beta < 90^\circ$  	$ICl_3, BrF_3,$

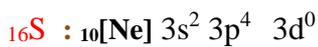
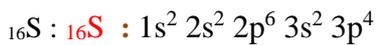
	2	3	AX_2E_3	5	sp^3d	Linéaire $\alpha=180^\circ$  	I_3^- , XeF_2
	6	0	AX_6	6	sp^3d^2	Octaèdre $\alpha=90^\circ$ 	SF_6 
6	5	1	AX_5E_1	6	sp^3d^2	Bipyramide à base carrée $\alpha < 90^\circ$  	IF_5 , BrF_5 , TeF_5^-
	4	2	AX_4E_2	6	sp^3d^2	Plane carrée $\alpha=90^\circ$  	XeF_4 , BrF_4^-

Remarque

La présence de doublet non-liant, entraîne une diminution des angles. Plus le nombre de doublets non liants augmentes, plus la répulsion entre eux augmente, ce qui entraîne la diminution des angles de la forme géométrique considérée, donc il s'ensuit une déformation de la structure

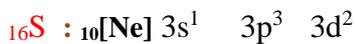
L'hybridation sp^3d^2 : C'est la formation des orbitales hybridés équivalents par combinaison linéaire d'une orbitale s, 3 orbitales p et deux orbitales d de la même couche électronique d'un même atome.

SF₆ :



Le soufre doit être capable de fournir 6 électrons célibataires afin de se lier avec les 6 atomes de fluor, chose que le soufre à son état fondamental ne possède pas. Une promotion électronique est réalisée pour faire apparaître les 6 électrons célibataires.

L'atome central S possède trois couches dont la dernière à trois sous couches.

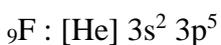


6 Orbitales Atomiques
(1.OA s+ 3. OAp+ 2.OAd)
Avant hybridation

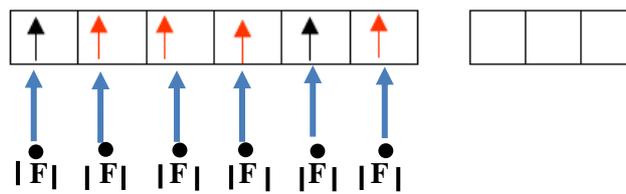
6 .OA hybridées sp^3d^2

3OA pures
non hybridés

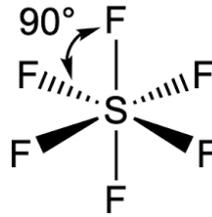
Après hybridation



sp^3d^2



Ce type d'hybridation intervient dans les molécules de type AX₆ , AX₅E, AX₄E₂ dont la figure de répulsion est **octaèdre ou bipyramide à base carrée ou plane carrée**.

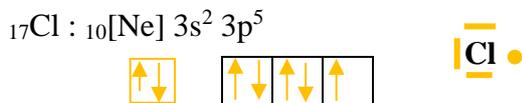
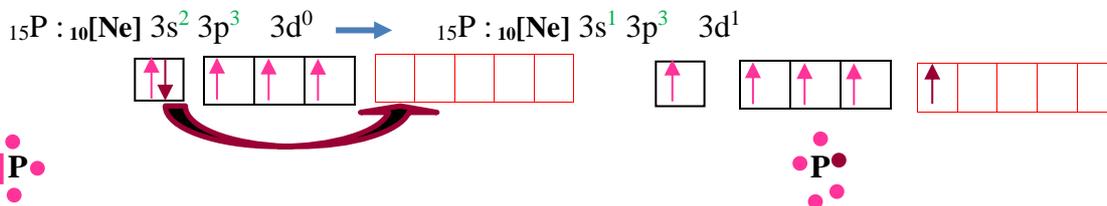


L'hybridation sp^3d : C'est la formation d'orbitales hybrides équivalent par combinaison linéaire d'une orbitale s, 3 orbitales p et une orbitale d de la même couche électronique d'un même atome.

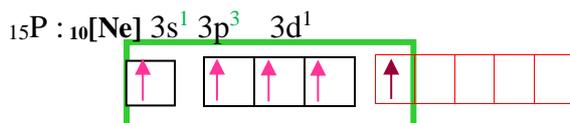
La molécule PCl_5 (Pentachlorure de phosphore)

Le phosphore doit être capable de fournir 5 électrons célibataires afin de se lier avec les 5 atomes du chlore, pour cela il devra être excité vers la sous couche 3d.

Promotion électronique



Le chlore possède trois doublets non liants et un électron célibataire



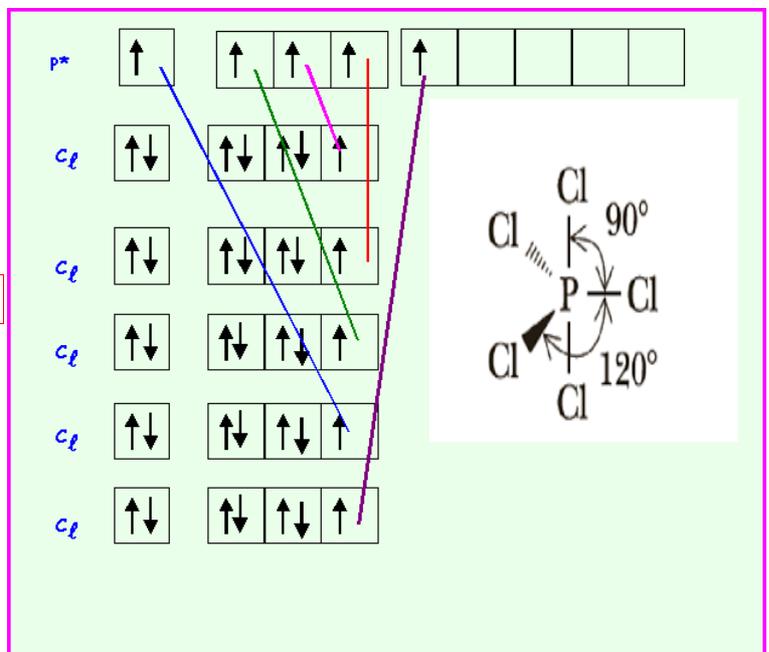
1.OA s+3.OAp+1.OAd

hybridation



5. OA sp^3d

4 .OA pures non hybridées



Remarque

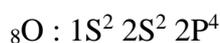
- Si l'atome central appartient à la troisième période (ou plus bas dans le tableau périodique), les orbitales d peuvent participer aux liaisons covalentes.
- Ces orbitales d permettent à l'atome central d'accorder plus de 8 électrons soit un octet étendu.
- Même si un atome peut avoir un octet étendu, il peut toujours choisir d'obéir à la règle de l'octet (selon la molécule).

Exemple :

Déterminer le type d'hybridation et la géométrie de H₂O et CO₂ en utilisant la règle de Gillespie

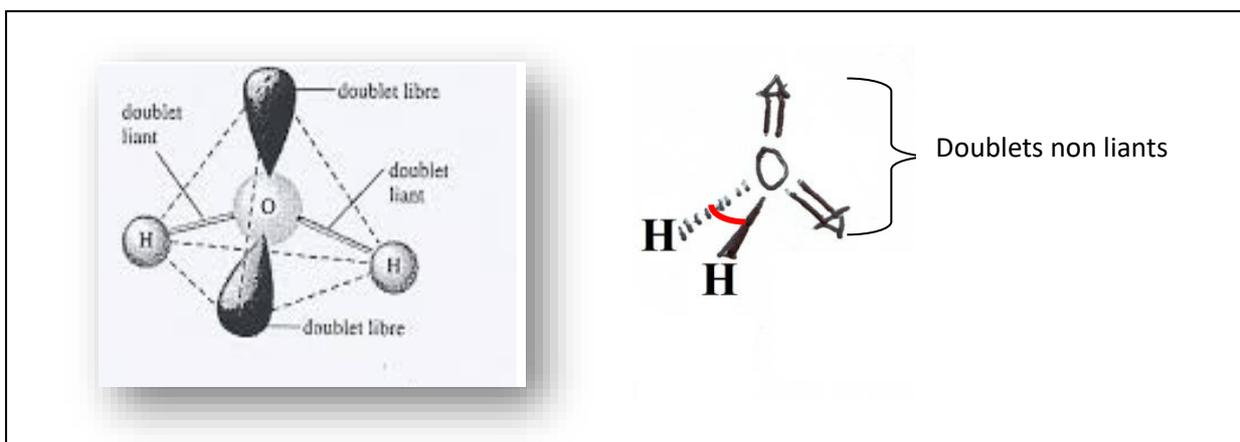
H₂O (Eau)

L'atome central : l'oxygène



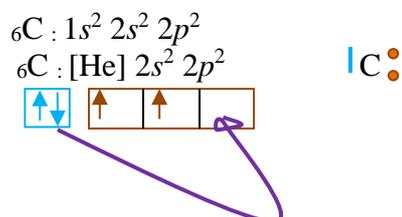
L'atome d'oxygène peut former deux liaisons σ avec les deux atomes d'hydrogène et possède deux doublets non liants $\Rightarrow \Sigma\sigma + \Sigma NL = 2 + 2 = 4 \Rightarrow$ hybridation de type sp^3

La molécule est symbolisée selon Gillespie AX₂E₂ \Rightarrow La géométrie Coudée $\alpha = 104^\circ$

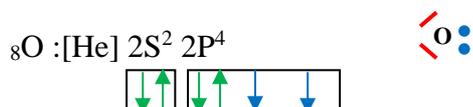


La molécule CO₂ (dioxyde de carbone)

L'atome central de la molécule de CO₂ est le carbone .



↓
Promotion électronique



Le carbone peut former deux doubles liaisons avec les deux atomes d'oxygène (une double liaison est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π)

C : $\Sigma\sigma + \Sigma\text{NL} = 2 + 0 = 2 \Rightarrow$ hybridation de type sp

La molécule est symbolisée selon Gillespie AX₂ \Rightarrow La géométrie de la molécule CO₂: **linéaire**,
 $\alpha = 180^\circ$

