



Chapitre III : Théories de Lewis et VSEPR (ou Gillespie)

Plan :

III- THEORIE DE V.S.E.P.R.(VALENCE SHELL ELECTRON PAIR REPULSION) OU THEORIE DE GILLESPIE.....	2
1- Théorie VSEPR ou théorie de Gillespie	2
<i>a- Présentation générale de la théorie</i>	<i>2</i>
<i>b- Exemples et rappels de quelques géométries classiques</i>	<i>2</i>
2- Géométrie de base de type AX_n	4
<i>a- Géométrie linéaire n=2.....</i>	<i>4</i>
<i>b- Géométrie trigonale plane n=3</i>	<i>5</i>
<i>c- Géométrie tétraédrique n=4</i>	<i>5</i>
<i>d- Géométrie bipyramidale à base trigonale n=5.....</i>	<i>6</i>
<i>e- Géométrie octaédrique n=6.....</i>	<i>6</i>
3- Géométrie de type AX_pE_q	6
<i>a- Présentation générale.....</i>	<i>6</i>
<i>b- Exemples.....</i>	<i>7</i>
4- Applications	8
<i>a- Existence de moments dipolaires</i>	<i>8</i>
<i>b- Influence de l'électronégativité.....</i>	<i>9</i>

Chapitre III : Théories de Lewis et VSEPR (ou Gillespie)

La **théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) ou théorie de Gillespie**, associée à la **théorie de Lewis**, permet de prévoir la géométrie d'une structure poly-atomique autour d'un atome central.

Il est alors possible grâce à la **théorie VSEPR ou théorie de Gillespie** :

- de prévoir l'existence de **moments dipolaires électrostatiques permanents** responsables entre autre de la cohésion de la matière (forces de **Van der Waals** et plus particulièrement **forces de Keesom**) ;
- d'étudier la **réactivité** chimique des molécules organiques, fortement dépendantes de la géométrie autour d'un atome de carbone.

III-Théorie de V.S.E.P.R.(Valence Shell Electron Pair Repulsion) ou théorie de Gillespie

1- Théorie VSEPR ou théorie de Gillespie

a- Présentation générale de la théorie

Les atomes, notés **X**, liés à un atome central, noté **A**, et les doublets d'électrons non-liants, noté **E**, se disposent dans l'espace autour de l'atome central **A** de telle sorte à **minimiser** les **répulsions électroniques entre les paires d'électrons des couches de valence** (liantes ou non liantes) autour de l'atome central **A**.

Il est alors possible de prévoir la **géométrie** d'une molécule autour d'un atome central **A** en appliquant cette règle. La molécule adopte en effet une géométrie pour laquelle les répulsions (R) entre paires (P) d'électrons (E) de valence (V) sont **minimales** (**théorie VSEPR**). Pour cela, les doublets d'électrons liants ou non-liants sont les plus éloignés possible autour d'un atome central.

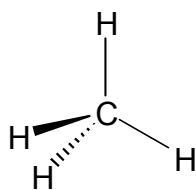
b- Exemples et rappels de quelques géométries classiques

i- Méthane CH₄

La molécule de méthane ou gaz naturel CH₄ adopte autour de l'atome central de carbone une géométrie **tétraédrique** car de **type AX₄**. Les atomes d'hydrogène sont ainsi disposés au sommet d'un tétraèdre, l'atome de carbone au centre de ce tétraèdre.

La mesure de l'angle valenciel \widehat{HCH} est de 109°. Les répulsions électroniques entre les 4 doublets d'électrons liants assurant la liaison simple entre le carbone et l'hydrogène sont alors **minimales** autour du carbone.

Le méthane est alors représenté en représentation spatiale selon la **convention de Cram** :



représentation de Cram
du méthane
de géométrie tétraédrique

Représentation spatiale en convention de Cram du méthane

A—B A et B dans le plan de représentation

A↗B B en avant de A
A dans le plan de représentation

A⋯⋯B B en arrière de A
A dans le plan de représentation

ii- Ammoniac NH_3

La molécule d'ammoniac NH_3 adopte autour de l'atome central d'azote une géométrie **pyramidale à base trigonale** car de **type AX_3E** . Les atomes d'hydrogène forment la base trigonale (triangle équilatéral) d'une pyramide, l'azote étant au sommet de cette pyramide :



**représentation de Cram
de l'ammoniac
de géométrie pyramidale**

Représentation spatiale en convention de Cram de l'ammoniac

La mesure de l'angle valenciel $\widehat{H-N-H}$ est de 107° . Cet angle est inférieur à celui mesuré dans le méthane. Si on suppose que les doublets d'électrons liants et non-liants génèrent autour de l'atome central d'azote des répulsions identiques, les 3 atomes d'hydrogène et le doublet d'électrons non-liants devraient pointer selon les sommets d'un tétraèdre, de centre l'atome d'azote.

L'angle valenciel $\widehat{H-N-H}$, dans l'hypothèse d'une équivalence des doublets liants et non-liants, devrait être alors de 109° .

Or un doublet d'électrons non-liants génère des répulsions électroniques plus fortes que celles générées par les doublets d'électrons liants.

En effet, les 2 électrons non-liants sont plus proches de l'atome central que les électrons assurant la liaison N-H et génèrent ainsi autour de l'atome central de fortes répulsions sur les électrons liants. Ces derniers se « partagent » entre l'atome central et l'atome X lié à A. Ils sont donc plus éloignés de l'atome central qu'une paire d'électrons non-liants.

Conclusion :

Il y a non équivalence entre les paires liantes et non liantes.

iii- Eau H_2O

La molécule d'eau, H_2O , adopte autour de l'atome central d'oxygène une géométrie **coudée**. La géométrie est de **type AX_2E_2** , E représentant un doublet d'électrons non-liant, 2 le nombre de doublets d'électrons non-liants portés par l'oxygène.

La mesure de l'angle valenciel $\widehat{H-O-H}$ est de 104° . Cet angle est inférieur à celui mesuré dans le méthane ou dans l'ammoniac. Si on suppose que les doublets d'électrons liants et non-liants génèrent des répulsions identiques, les 2 atomes d'hydrogène et 2 doublets d'électrons non-liants devraient pointer selon les sommets d'un tétraèdre, de centre l'atome d'oxygène.

L'angle valenciel $\widehat{H-O-H}$, dans l'hypothèse d'une équivalence des doublets liants et non-liants, devrait être de 109° .

Or des doublets d'électrons non-liants génèrent des répulsions électroniques plus fortes que celles générées par les doublets d'électrons liants.