

CHAPITRE 2

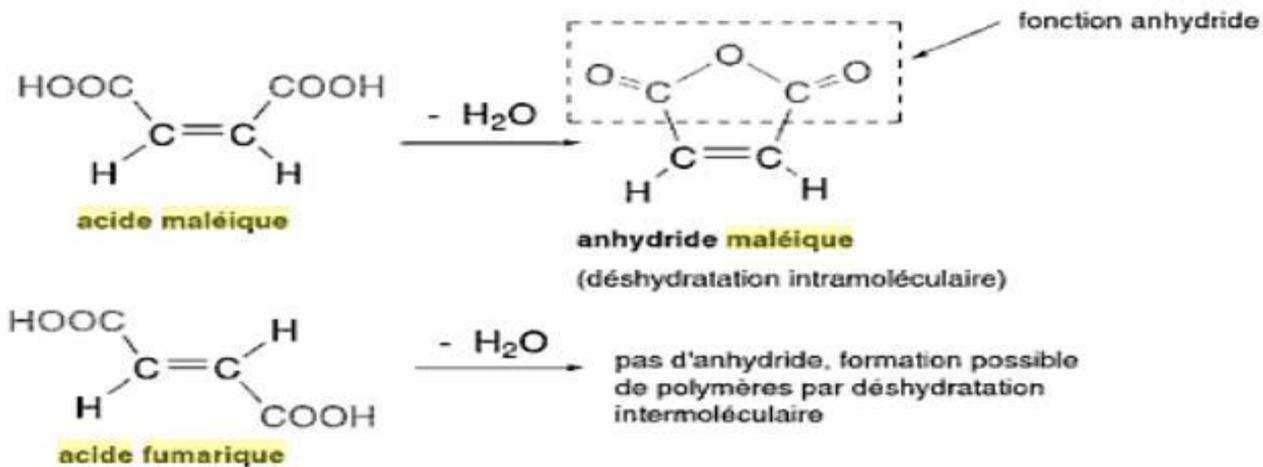
STÉRÉOCHIMIE MOLÉCULAIRE : MODELE V.S.E.P.R

I. INTRODUCTION

- La Stéréochimie moléculaire signifie la structure ou la forme géométrique ou la géométrie des molécules c'est – à - dire la disposition dans l'espace des molécules.
- La connaissance de la forme géométrique des molécules ou ions moléculaires est très importante en chimie car elle influence :
 - les propriétés physico-chimiques ;
 - la réactivité chimique, les mécanismes réactionnels,...

EXEMPLE : $C_4O_4H_4$

REACTIVITE ET PROPRIETES PHYSIQUES DES ACIDES MALEIQUE ET FUMARIQUE



	Solubilité dans l'eau	Température de fusion	pH d'une solution à 0,7 g/L
Acide maléique	+++	130 °C	2,3
Acide fumarique	+	287 °C	2,7

- L'objectif de ce chapitre va être la prévision à priori de la forme d'une molécule connaissant sa représentation dans le modèle de Lewis. Bien évidemment cela concerne les molécules composées d'au moins **3** atomes.
- On utilisera pour déterminer la forme géométrique des molécules, la méthode (ou modèle) **V.S.E.P.R.** (**Valence Shell Electronic Pair Repulsion** \equiv **Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence**)

Pr. Ronald J. Gillespie
(1924-.....)



II. REPRESENTATION DES MOLECULES DANS L'ESPACE : Représentation de Cram

La représentation sur une feuille de papier d'une structure à 3 dimensions est facilité par l'emploi de conventions de dessin (**Newman, Fisher, Cram,...**). On adoptera dans ce cours la représentation de Cram.

Représentation de Cram :

- liaison entre 2 atomes A et B situés dans le plan de la feuille :



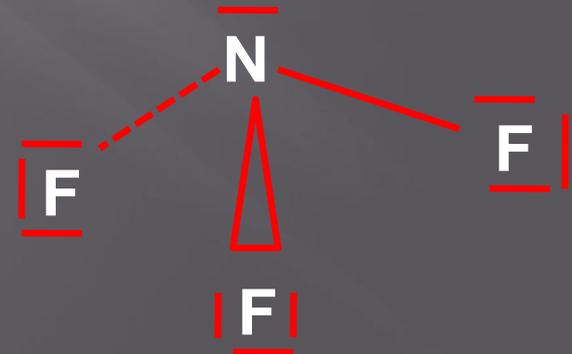
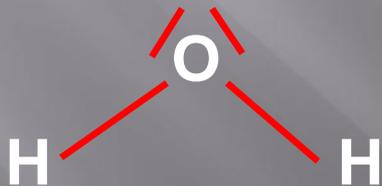
- liaison entre **A situé dans le plan** et **B devant ce plan** :



- liaison entre **A situé dans le plan** et **B derrière ce plan** :

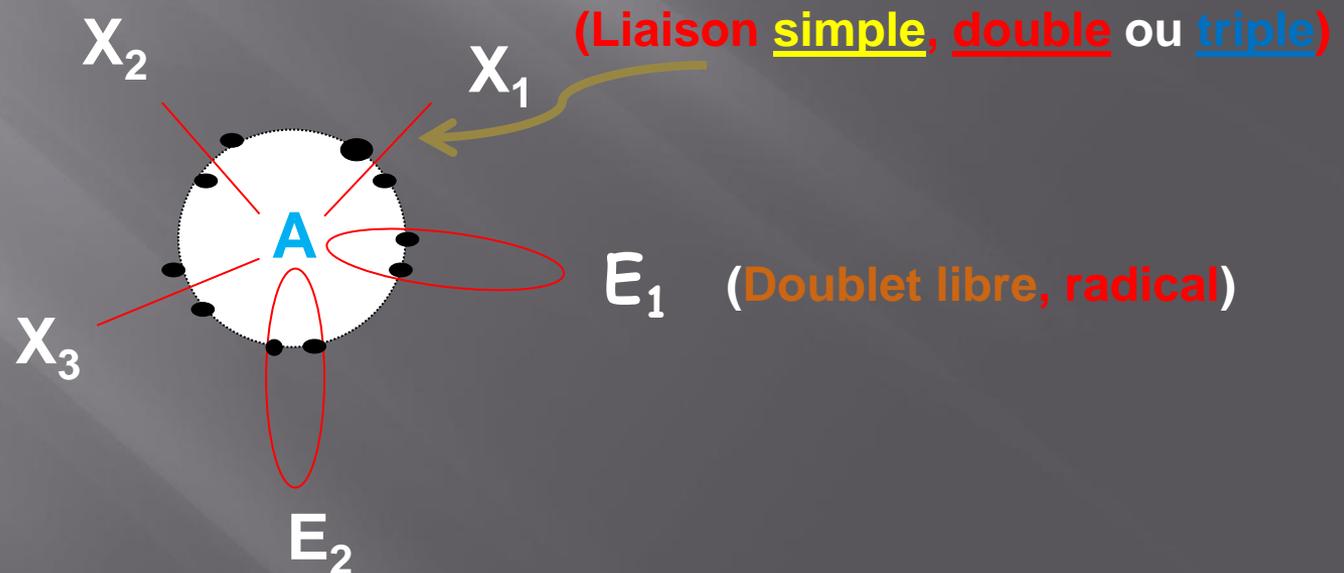


Exemples : molécules **H₂O**, **CO₂** et **NF₃**



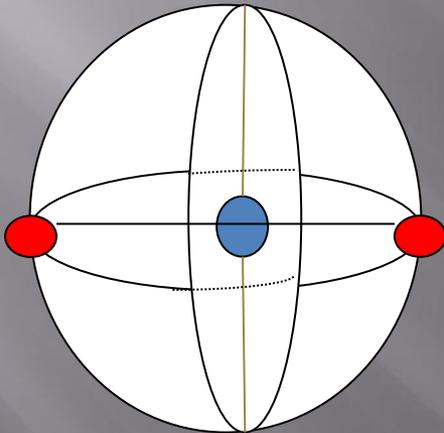
III. PRINCIPE DE LA MÉTHODE V.S.E.P.R.

- Cette méthode (Gillespie , 1957) permet de prévoir très simplement la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de Lewis moléculaire.
- Selon cette théorie, la forme géométrique d'une molécule AX_nE_m autour de l'atome (central) **A** peut être prédite à partir du décompte des paires de liaison X_n et des paires (doublets) libres E_m portées par cet atome.

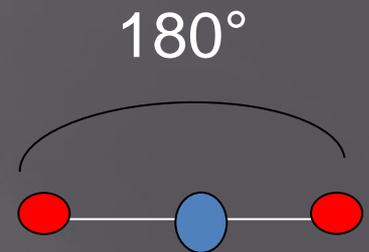


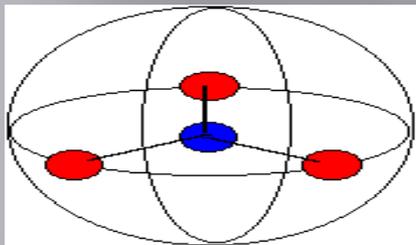
$$p = n + m$$

- 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 :



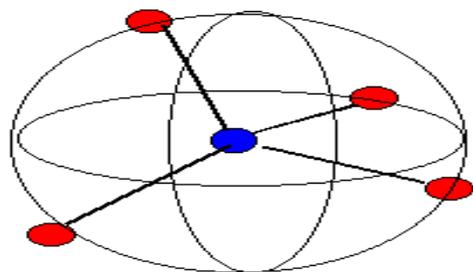
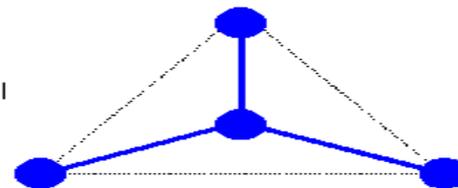
2 doublets
Figure de répulsion :
segment de droite
Angle : 180°





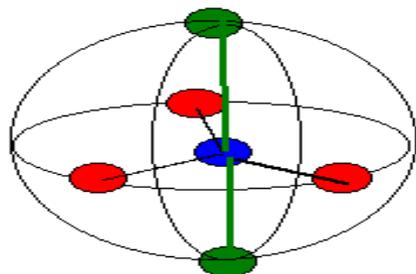
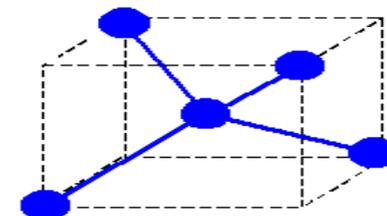
3 doublets

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



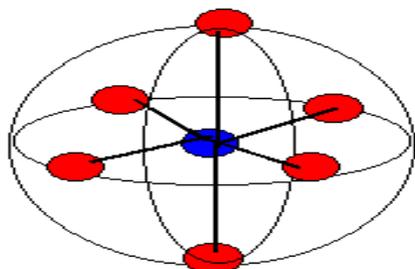
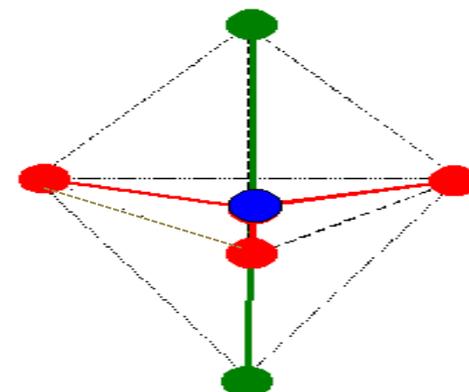
4 doublets

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



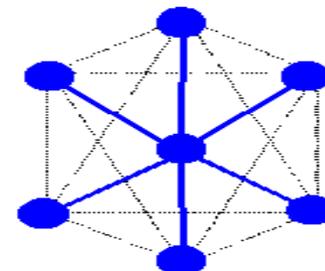
5 doublets

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



- **Remarque** : Il existe d'autres figures de répulsions pour un nombre plus élevé de doublets ($p=12$) 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.

IV- DÉTERMINATION DE LA GÉOMÉTRIE MOLÉCULAIRE

i) Le 1^{er} travail consiste à trouver le schéma de Lewis moléculaire afin de connaître le nombre de doublets entourant l'atome central et par la même, la figure de répulsion correspondante et donc la géométrie moléculaire :

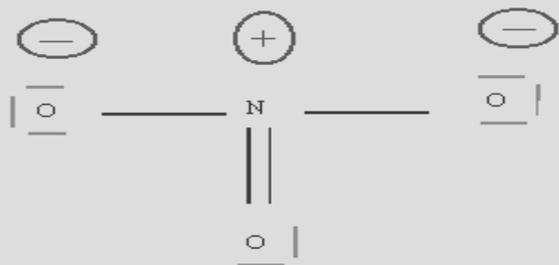
Géométrie de la molécule = (Figure de répulsion) – (doublets libres)

Un type moléculaire sera décrit par le symbolisme suivant (**formule type VSEPR** ou **de Gillespie**) :

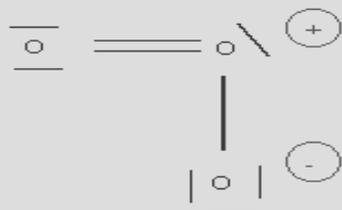


où **A** désigne **l'atome central**, **n** est le **nombre d'atomes X** directement liés a l'atome central, **m** est le **nombre de doublets libres E** de l'atome central.

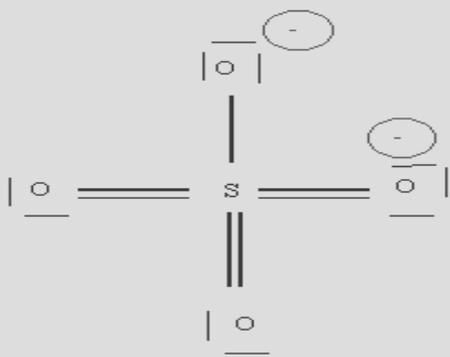
Exemples : Formules moléculaires types de Gillespie de NO_3^- , O_3 et SO_4^{2-}



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

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.

ii) 1^{ère} règle de Gillespie

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**
- $p = 5$: **bipyramide à base triangulaire**
- $p = 6$: **octaèdre ou bipyramide à base carrée**

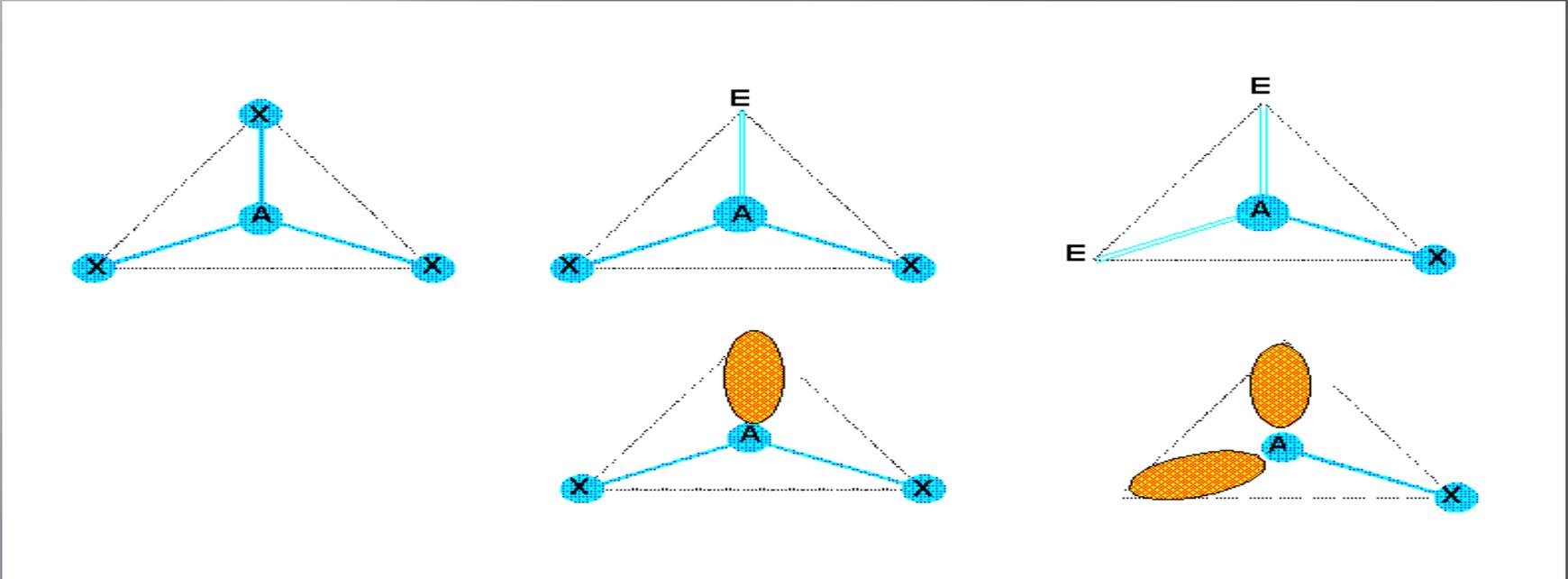
iii) Mais la connaissance de la figure de répulsion n'est pas tout à fait suffisante pour connaître la géométrie de la molécule, en effet les doublets libres participent à la figure de répulsion mais pas directement dans la forme de la molécule qui va être déterminée par l'orientation relative des liaisons. 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 :

Géométrie de la molécule = Figure de répulsion - doublets libres

1°) Trois doublets p = 3

Figure de répulsion : Triangle équilatéral

Types moléculaires : AX_3 - AX_2E - AXE_2



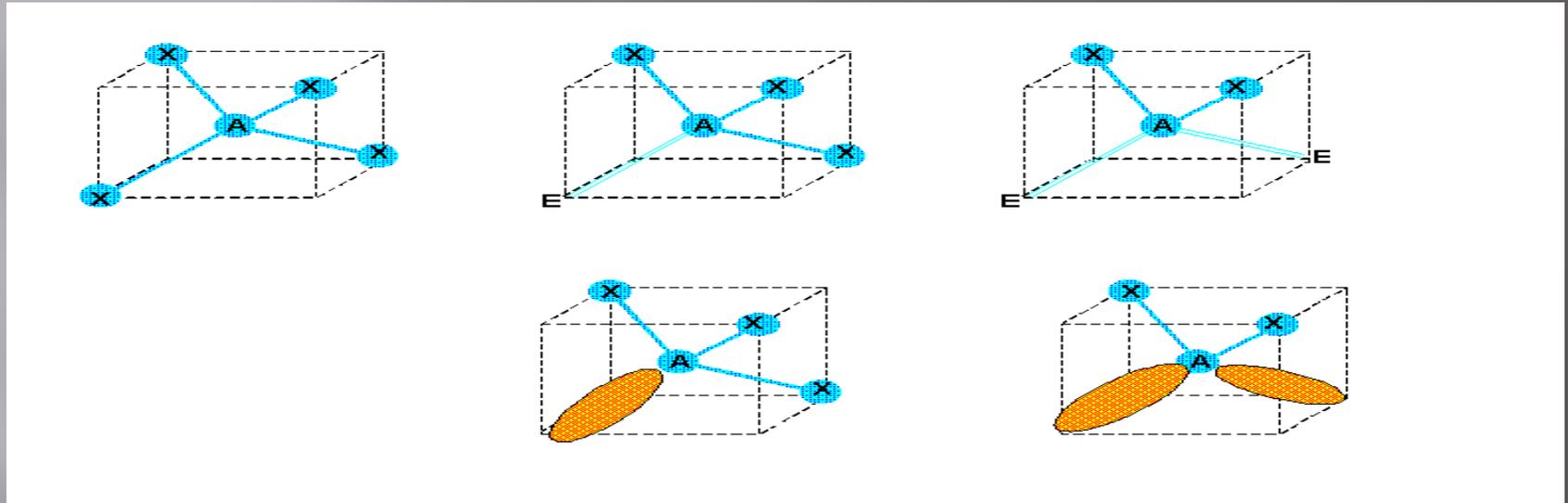
L'examen des figures obtenues montre que :

- 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



- 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 : $p=5$

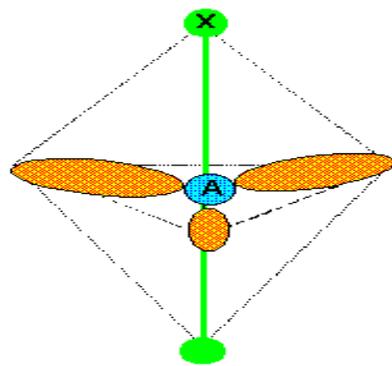
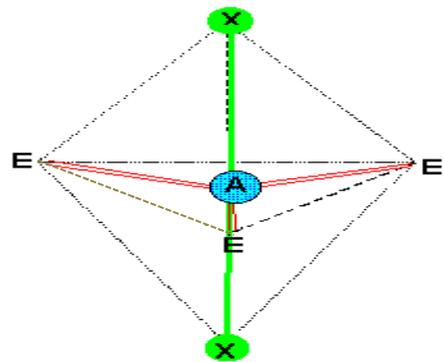
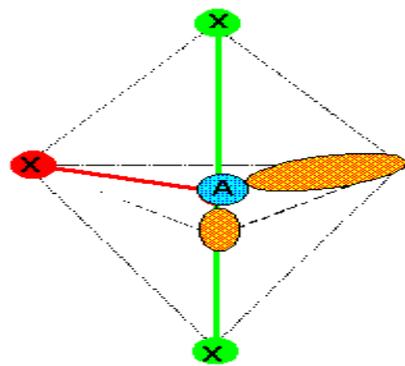
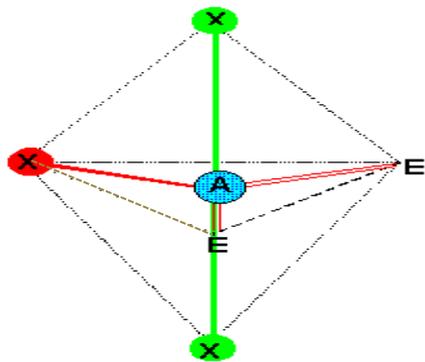
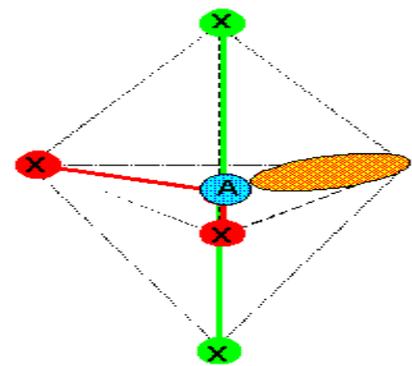
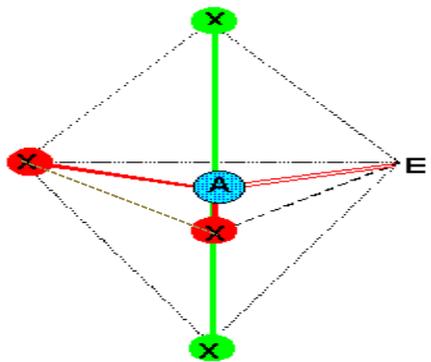
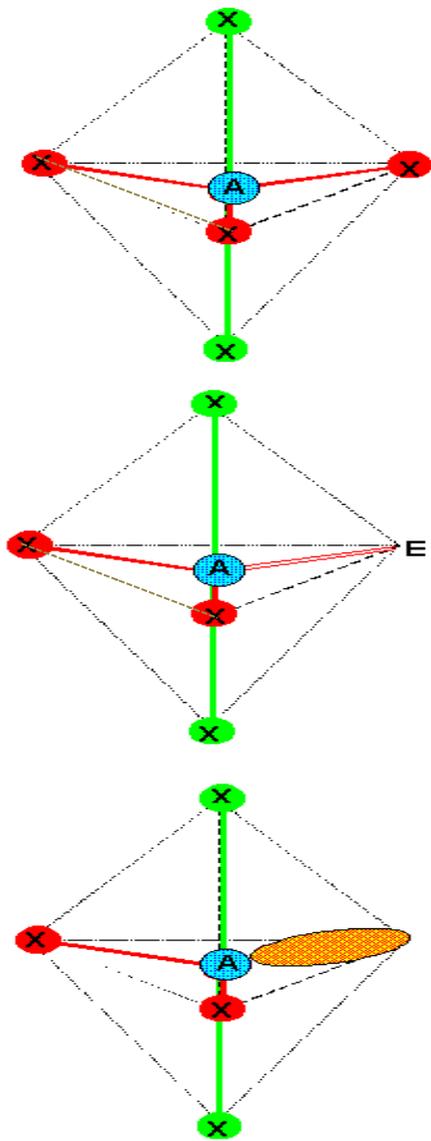
Figure de répulsion : **Bipyramide à base triangulaire**

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 admettrons 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.

- Angles : 120° et 90°

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



L'examen des figures obtenues montre que :

- La molécule AX_5 sera une bipyramide à base triangulaire ;
- La molécule AX_4E aura la forme d'un tétraèdre déformé ou « en bascule » ;
- La molécule AX_3E_2 sera plane en T ;
- La molécule AX_2E_3 aura une forme linéaire.



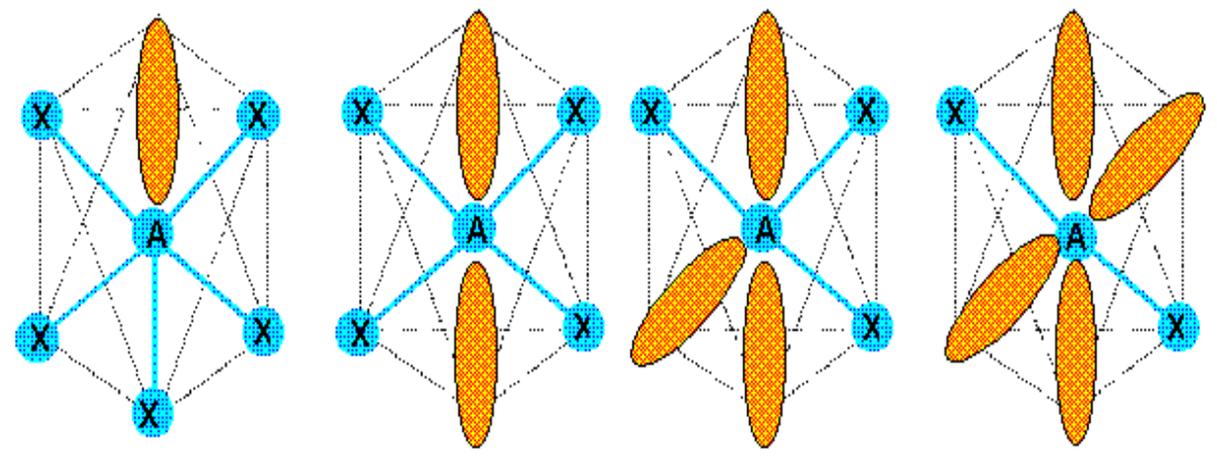
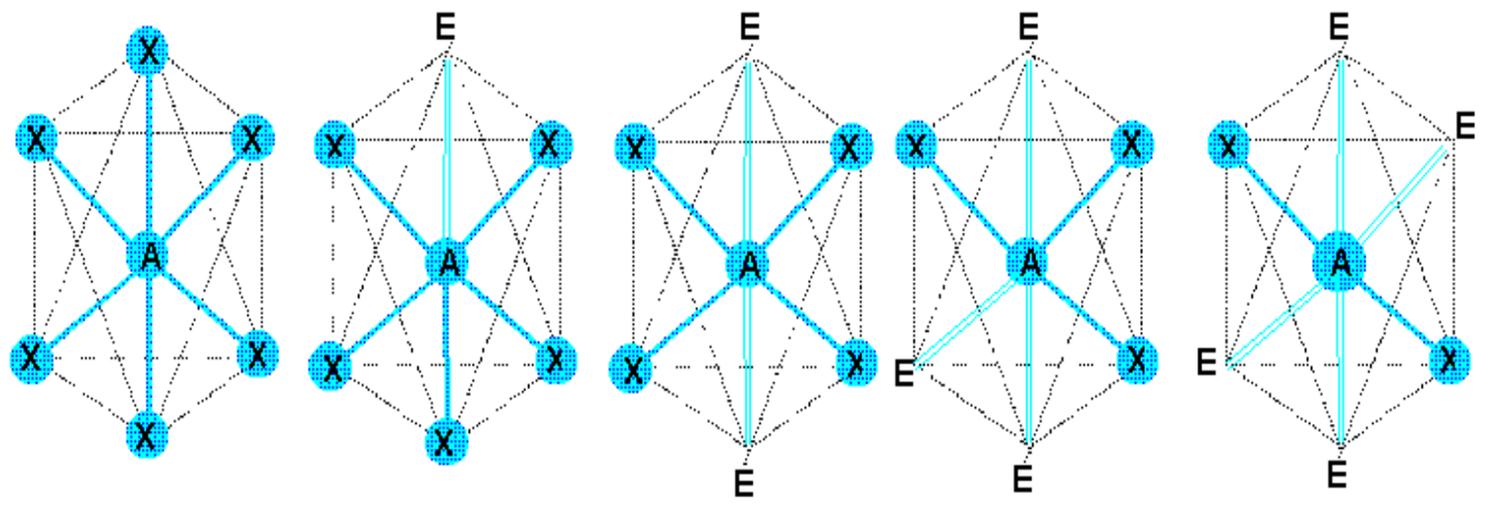
(à rajouter sur le polycopié de cours)

5) 6 doublets: p = 6

Figure de répulsion : **Octaèdre**

Types moléculaires : **AX₆**, **AX₅E**, **AX₄E₂**, **AX₃E₃**, **AX₂E₄**, **AXE₅**

- 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.**

EXEMPLES D'APPLICATION

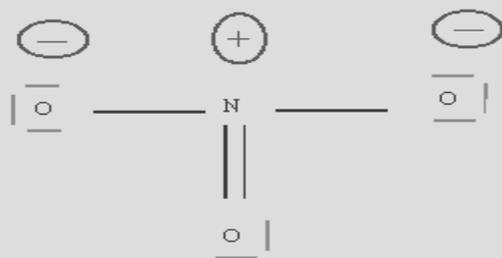
1- BeH₂

BeH₂ : les 2 électrons de valence du béryllium
+ 1 électron par hydrogène : 2 paires

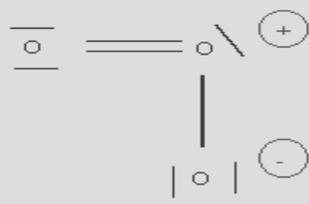


- Formule moléculaire type VSEPR : AX₂
- Figure de répulsion : **linéaire**
- Géométrie de la molécule : **linéaire**

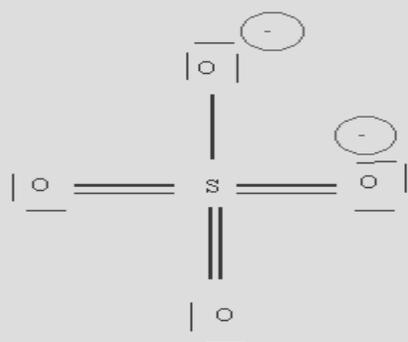
2-



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



- Formule moléculaire type VSEPR : AX_3
- Figure de répulsion : **triangulaire**
- Géométrie de la molécule : **triangulaire**



Formule moléculaire type VSEPR : AX_2E

Figure de répulsion : **triangulaire**

Géométrie de la molécule : **en V**



- Formule moléculaire type VSEPR : AX_4
- Figure de répulsion : **tétraédrique**
- Géométrie de la molécule : **tétraédrique**

V- AMÉLIORATIONS AU MODÈLE V.S.E.P.R

Le modèle précédent est très simple et permet de prévoir avec une très bonne approximation les géométries moléculaires. Si **on compare** les **prévisions du modèle** avec les **géométries déterminées expérimentalement** on note toutefois des **différences sensibles (angles, ...)**. La plupart de ces **différences** sont néanmoins **facilement explicables** par de petites améliorations du modèle.

La méthode V.S.E.P.R comme nous l'avons dit est basée sur la répulsion qu'exercent entre eux les doublets entourant l'atome central. Cette répulsion est régie par la loi de Coulomb:

$$F = K \cdot q \cdot q' / d^2$$

Elle dépend de deux facteurs :

- i- les charges électriques q et q'
- ii- la distance d qui les séparent.

La répulsion sera donc d'autant plus élevée que les **charges seront importantes** ou **la distance les séparant faible**.

Nous avons supposé que tous les doublets étaient identiques et situés à la même distance de l'atome central (symétrie globale sphérique). Mais en réalité ce n'est pas le cas.

- INFLUENCE DES DOUBLETS LIBRES (2^{ème} règle de Gillespie)

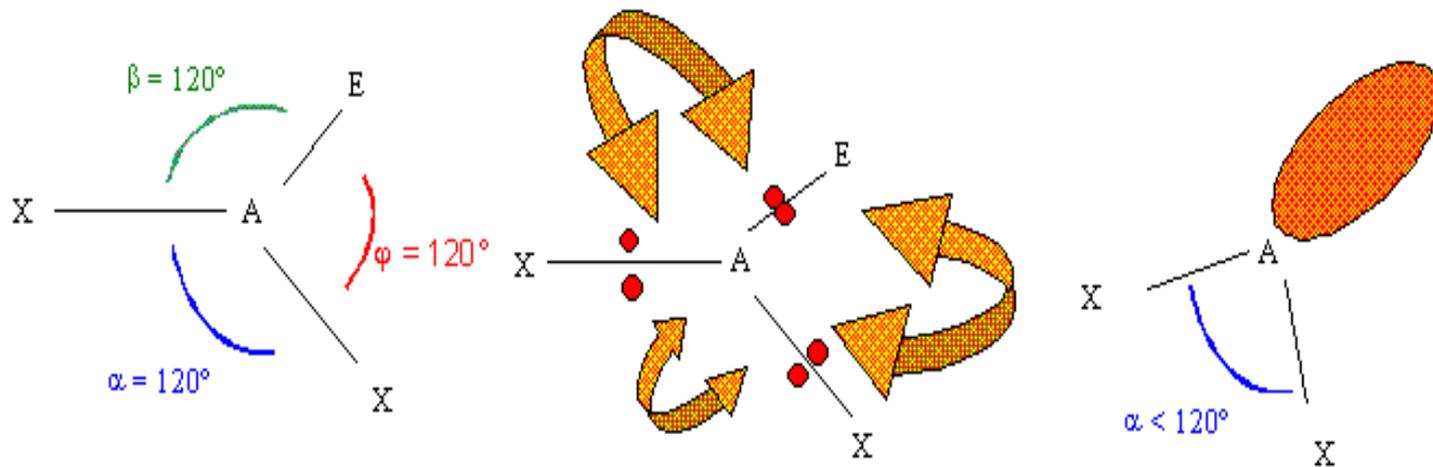
Une paire d'électrons **non liante E** (doublet libre) **occupe plus d'espace** autour de l'atome central qu'une paire d'électrons liante (doublet de liaison):

$$V(E) > V(\text{paire liante})$$



Remarque : $V(\text{doublet libre}) > V(\text{radical}) > V(\text{paire liante})$

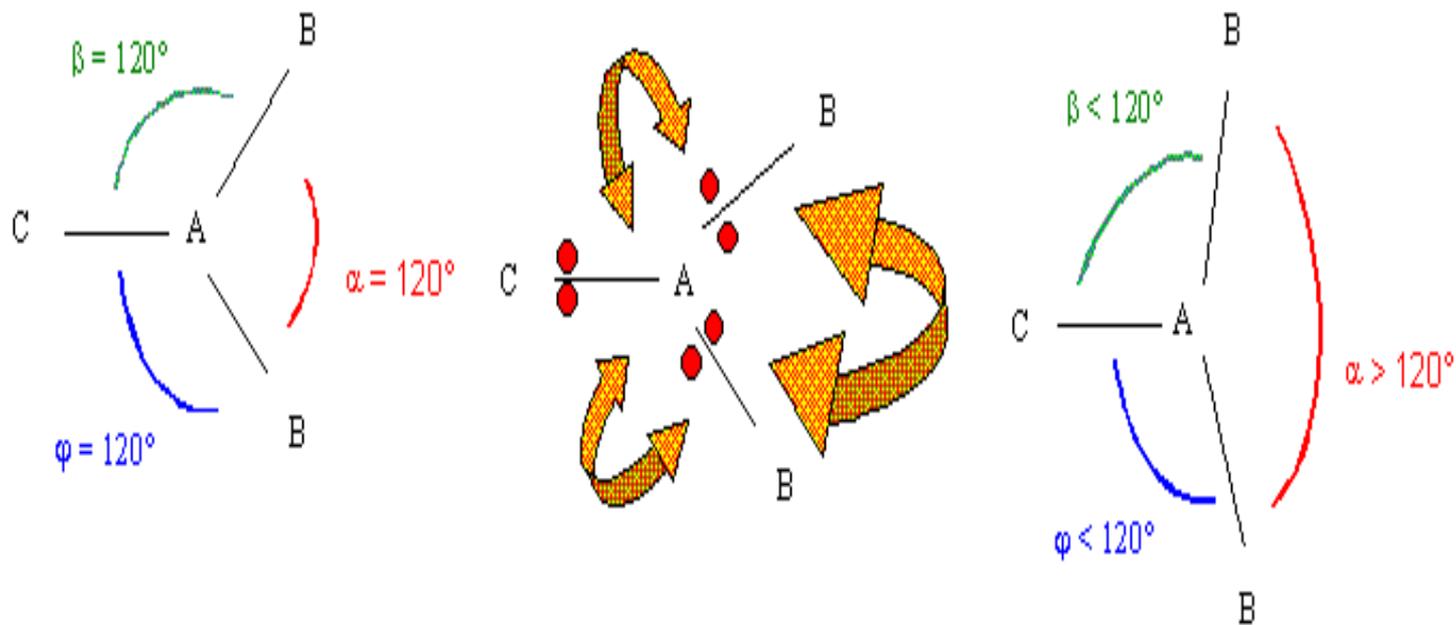
Examinons un exemple. Soit une structure du type AX_2E , la molécule devrait avoir la forme d'un V avec un angle de 120° . L'effet du doublet libre va modifier cet angle en le faisant diminuer (les points rouges symbolisent les électrons, les flèches oranges les répulsions et la flèche est d'autant plus large que la répulsion est importante).



- INFLUENCE DE LA NATURE DES ATOMES LATÉRAUX (3^{ème} règle de Gillespie)

La nature des **atomes latéraux** (**ligands**), influe sur la géométrie moléculaire. C'est par leur électronégativité qu'ils vont modifier la distance entre les doublets de liaisons et l'atome central et comme précédemment modifier les angles de la figure de répulsion.

Exemple : soit une molécule AB_2C , de type AX_3 .
Supposons que l'électronégativité de A soit supérieure à celle de B et que celle de A soit inférieure à celle de C.

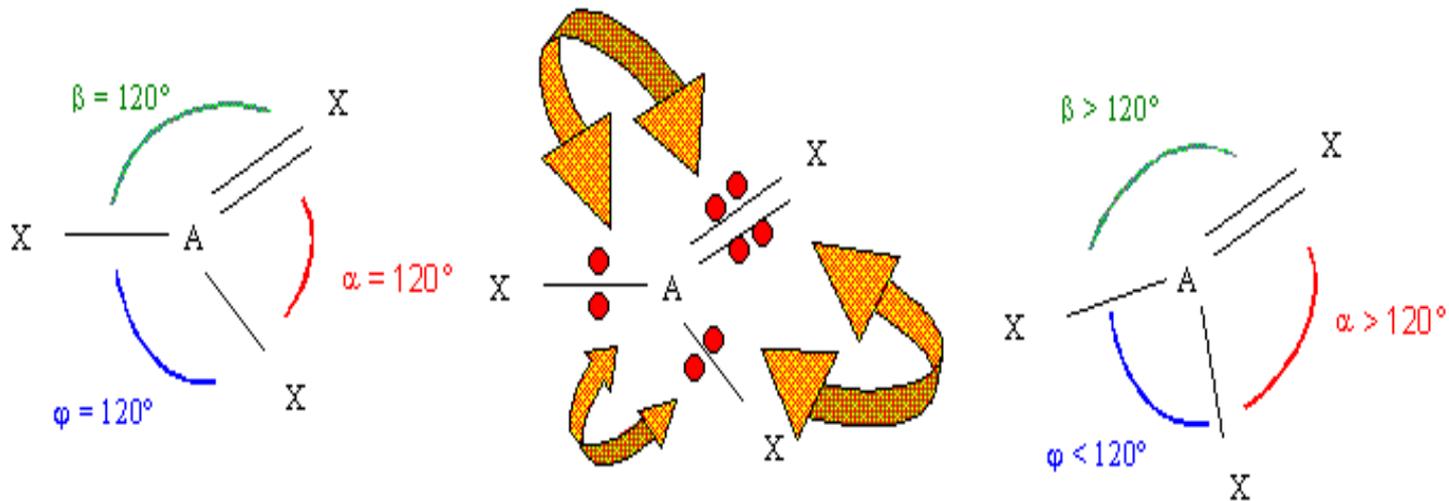


- INFLUENCE DES LIAISONS MULTIPLES **(4^{ème} règle de Gillespie)**

Les liaisons doubles correspondent à deux doublets. Ces liaisons correspondent donc à des charges plus élevées que les liaisons simples, on aura ainsi des répulsions plus élevées qui vont modifier les angles de la figure de répulsion. La présence d'une liaison double va donc modifier légèrement la géométrie moléculaire.

Exemple :

Soit la molécule hypothétique $AXX'X''$, de schémas de Lewis moléculaire AX_3 présentant une liaison double et deux liaisons simples. La double liaison correspondant à deux doublets va créer une répulsion plus forte qui va faire augmenter les deux angles pour lesquels elle est concernée et faire diminuer le troisième angle



Remarque :

*Les paires liantes d'une **double** ou **triple** liaison occupent plus d'espace qu'une simple liaison.*

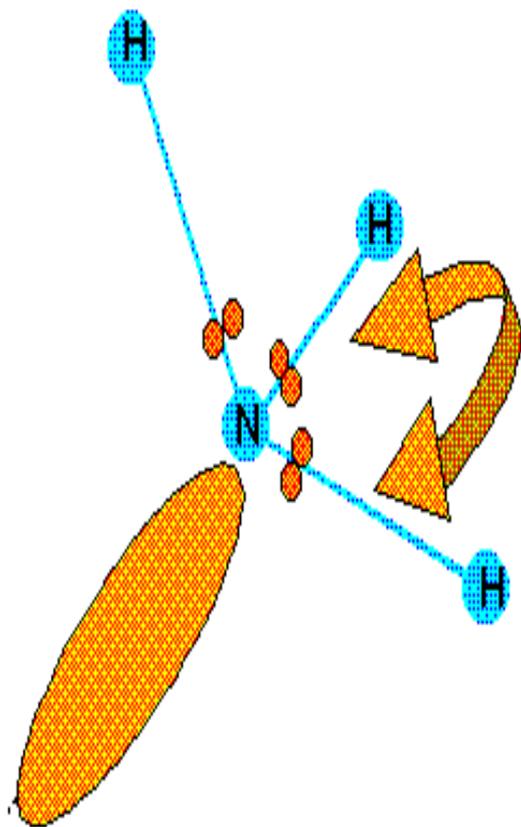
$V(A - X) < V(A = X) < V(A \equiv X)$. Mais, les triples liaisons impliquent une géométrie linéaire et n'influencent donc pas les angles.

- INFLUENCE DE L'ATOME CENTRAL (5^{ème} règle Gillespie)

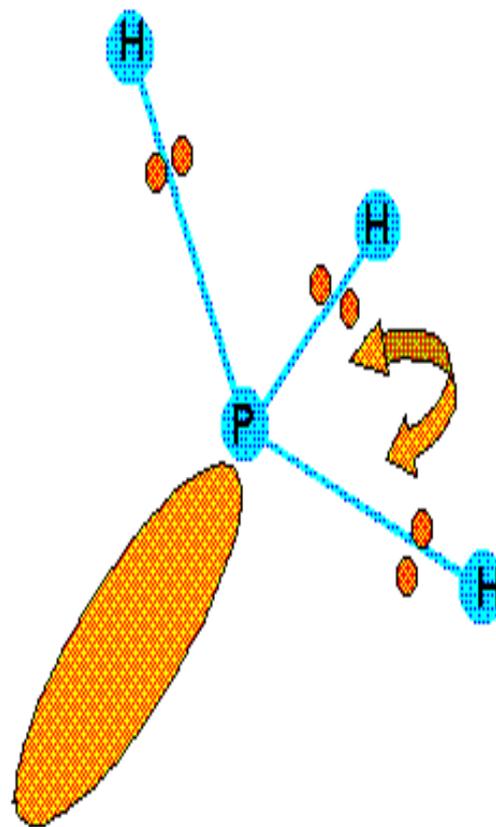
Pour des molécules ne différant que par la nature de l'atome central on observera aussi des variations d'angles. Ces variations s'expliquent de la même manière que précédemment par l'effet des différences d'électronégativité entre l'atome central et les atomes latéraux. Par exemple NH_3 et PH_3 sont deux molécules de type AX_3E ne différant que par la nature de l'atome central. Ces deux molécules présenteront néanmoins des angles XAX de valeurs différentes.

Les électronégativités d'Alred et Rochow des éléments concernés sont les suivantes : $\chi_{\text{H}} = 2,2$ $\chi_{\text{N}} = 3$ $\chi_{\text{P}} = 2$

En raison des électronégativités différentes, les doublets seront près de N dans NH_3 et à l'inverse près de H dans PH_3 . Les répulsions seront donc plus fortes dans NH_3 que dans PH_3 et l'angle (HNH) sera plus grand que l'angle HPH .



Angle (HNH)= 107°



Angle (HPH)= 93°

VI- LE MOMENT DIPOLAIRE

Conformément à la définition de l'électronégativité, les électrons de liaison d'une molécule **AB**, sont plus attirés vers l'atome le plus électronégatif **B** ($\chi_A < \chi_B$). La molécule possède donc un moment dipolaire μ_{AB} :



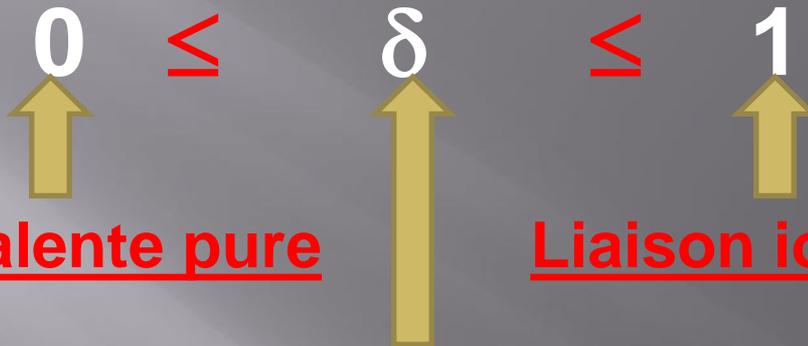
Le sens de μ est dirigé par convention de - vers + (sens inverse du mouvement des électrons).

$$|\mu_{AB}| = \mu_{AB} = q \cdot d \quad \text{avec} \quad q = \delta \cdot e \quad \text{et} \quad 0 \leq \delta \leq 1$$

e : charge de l'électron

q : charge transférée en Coulomb

δ : % de caractère ionique



Liaison covalente pure

Liaison ionique pure (A+B⁻)

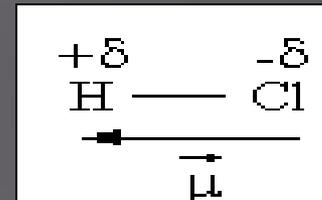
Liaison covalente polarisée

μ est exprimé en Debye (symbole D):

$1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{C.m}$ (ou $\approx 3,33 \cdot 10^{-30} \text{C.m}$)

Exemple : molécule H—Cl

$\mu = 1.08$ Debye



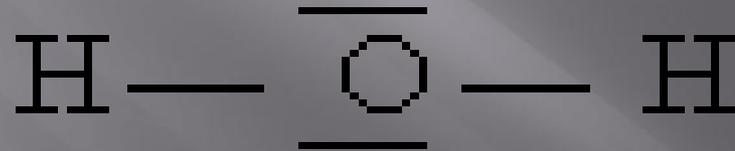
On indique ci-dessous les valeurs de quelques moments dipolaires de liaison :

Liaison	C — H	O — H	N — H	C — O	C — Cl
μ (Debyes)	≈ 0	1,51	1,31	0,75	1,57

Remarque : Le moment est une grandeur vectorielle. Le moment total d'une molécule est donc la somme vectorielle de tous les moments des liaisons de la molécule.

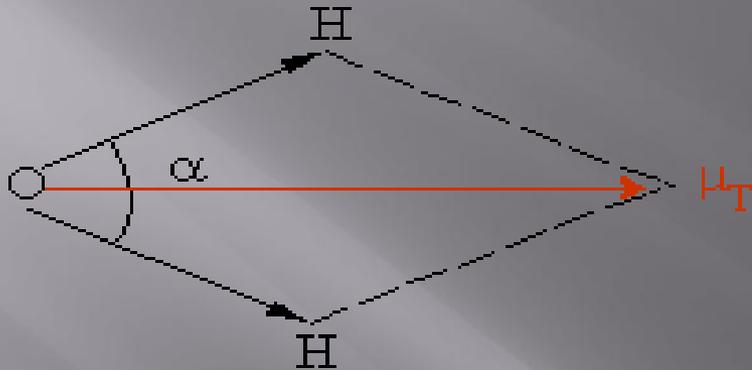
Exemples :

i) Considérons la molécule d'eau : H_2O . La structure de Lewis de cette molécule est la suivante :



Cette molécule possède un moment dipolaire non nul. On a : $\mu_{\text{exp}} = 1,84 \text{ Debyes}$. Ce résultat nous donne une information sur la géométrie de cette molécule. La molécule d'eau n'est pas linéaire, l'angle \widehat{HOH} est différent de 180° car si cette molécule était linéaire son moment dipolaire serait nul.

Calculons la valeur de l'angle $\widehat{\text{HOH}}$.



Soit α la valeur de l'angle $\widehat{\text{HOH}}$.

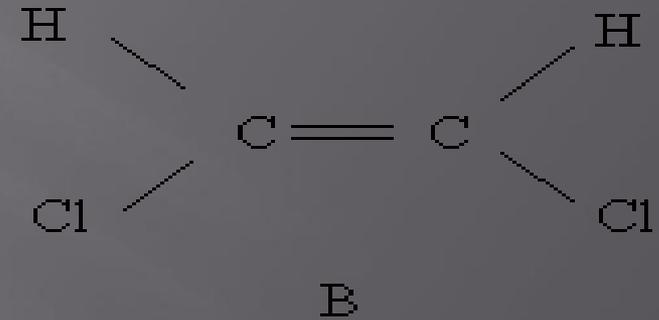
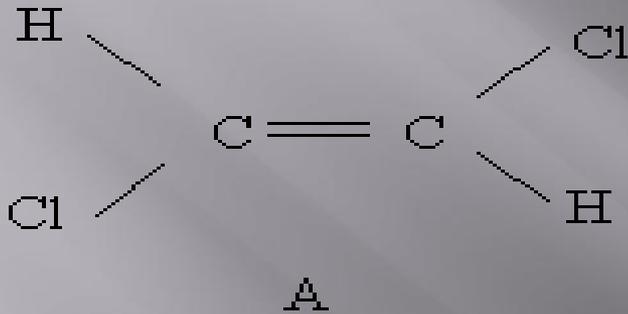
Le moment dipolaire total peut se calculer à partir du moment de liaison μ_{OH} (voir tableau ci-dessus).

On peut écrire :

$$\mu_T = 2 \mu_{\text{OH}} \cdot \cos(\alpha/2) = 2 \times 1,51 \cdot \cos(\alpha/2) = 1,84 \text{ Debyes} ,$$

d'où $\alpha = 105^\circ$

ii) Considérons maintenant les deux molécules suivantes (stéréoisomères) :



Si on effectue l'addition vectorielle des moments de liaison de ces molécules on obtient $\mu = 0$ pour A et $\mu \neq 0$ pour B. La mesure expérimentale de leur moment dipolaire permet donc de les différencier sans ambiguïté puisque expérimentalement on obtient $\mu_A = 0$ et $\mu_B = 1,9$ D.

On définit aussi le **% de caractère ionique partiel** ou **% d'ionicité** (%C.I.) et le **% de caractère covalent** (% C.C.) d'une liaison chimique par :

$$\%C.I. = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{ion}} \times 100 \quad \text{et} \quad \%C.C. = 100 - \% C.I.$$

avec :

- μ_{ion} : moment dipolaire de la liaison considérée totalement ionique ($\mu_{ion} = e \cdot d$)
- μ_{iexp} : moment dipolaire réel ou expérimental.

Exemple : Molécule **H---I**

$$d_{\text{H---I}} = 1,87 \text{ \AA}, \quad \mu_{\text{exp}}(\text{HI}) = 0,38 \text{ D.}$$

$$\mu_{\text{ion}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 1,87 \cdot 10^{-10} = 2,992 \cdot 10^{-29} \text{ C.m} = 8,98 \text{ D}$$

$$\% \text{C.I.} = \frac{0,38}{8,98} \times 100 = 4\%$$

$$\text{donc le } \% \text{C.C.} = 100 - \% \text{Caract.I.} = 100 - 4 = 96\%$$

CONCLUSION

A cause de toutes ces influences particulières qui se conjuguent dans les molécules réelles, il sera donc, parfois, très difficile et souvent impossible de prévoir les valeurs exactes des divers angles. Néanmoins la méthode V.S.E.P.R, de par sa simplicité, reste une méthode irremplaçable qui permet d'obtenir une bonne approximation de la géométrie moléculaire.