

**Prévision de la géométrie moléculaire au moyen de la théorie de répulsion des paires électroniques des couches de valence
Comparaison avec la théorie de l'hybridation**

par R. J. Gillespie

(Département de chimie, Université McMaster
Hamilton, Ontario, Canada)

L'objectif de cet article est d'expliquer comment les règles de la théorie « Valence shell electron pair repulsion » (V.S.E.P.R.) peuvent être utilisées pour prédire la géométrie moléculaire. Les règles de cette théorie permettent de prévoir les différents arrangements possibles que prendront un nombre donné de liaisons autour d'un atome central. Ainsi on sait par exemple qu'il y a trois liaisons fluor-bore dans BF_3 et que la molécule est inscrite dans un triangle équilatéral plan (fig. 1). Les trois liaisons B — F dans le même plan forment entre elles des angles de 120° . On sait, par ailleurs, que la molécule NF_3 a une forme pyramidale avec l'azote au sommet de la pyramide et des angles de liaison FNF de

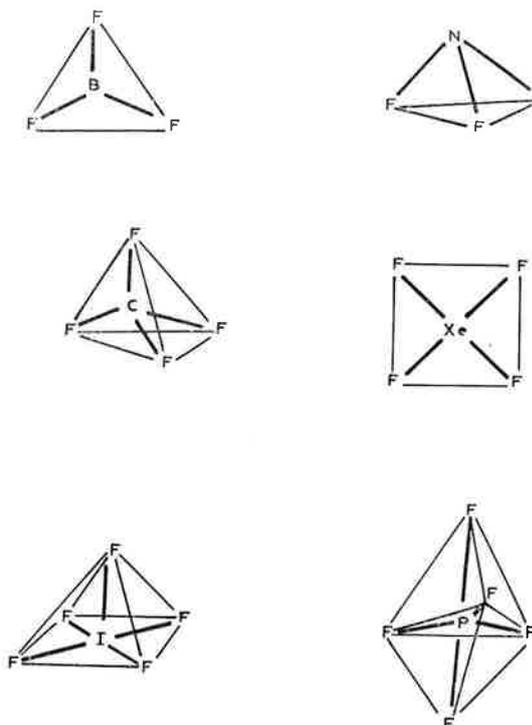
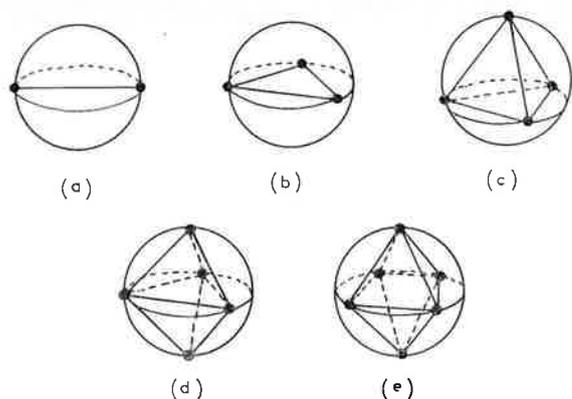


Figure 1.

Les formes de quelques molécules simples.



Nombre de paires d'électrons	Arrangements
2	Linéaire
3	Triangle équilatéral
4	Tétraèdre
5	Bipyramide trigonale
6	Octaèdre

Figure 3.

Arrangements, maximisant la distance de points à la surface d'une sphère :

- a) 2 points - linéaire; b) 3 points - triangle équilatéral;
 c) 4 points - tétraèdre; d) 5 points - bipyramide trigonale;
 e) 6 points - octaèdre.

de trois paires d'électrons et même probablement tétraédrique, concernant quatre paires d'électrons sont peut-être évidents. Le fait qu'ils conduisent à des distances maximums entre les points peut être aisément démontré par la géométrie élémentaire. Nous voyons que les deux paires d'électrons ont un arrangement linéaire, trois paires un arrangement trigonal plan, quatre paires un arrangement tétraédrique, cinq paires l'arrangement d'une bipyramide trigonale, six paires un arrangement octaédrique.

Ces arrangements des paires d'électrons peuvent être aussi illustrés très simplement par un autre modèle, ainsi que cela est donné dans la figure 4.

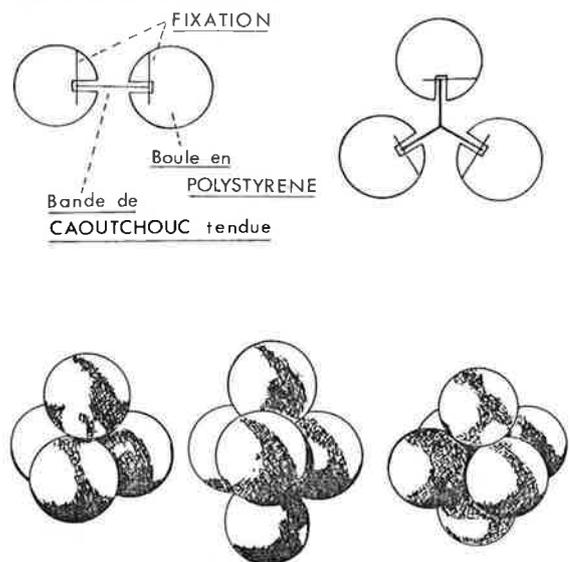


Figure 4.

Construction des modèles pour illustrer l'arrangement des paires d'électron selon le modèle de la sphère rigide et représentation selon ce modèle des arrangements tétraédrique, bipyramide trigonale et octaédrique.

Dans ce modèle, chaque paire d'électron est représentée par une sphère légère et rigide, en polystyrène expansé; il est appelé le modèle de la sphère rigide. Ces sphères sont jointes ensemble par deux ou trois au moyen d'une bande élastique maintenue en place par une fixation rigide (voir figure 4). La bande élastique représente l'attraction du cœur central de l'atome pour la paire d'électrons. On imagine que le cœur central est situé exactement au milieu de la bande élastique.

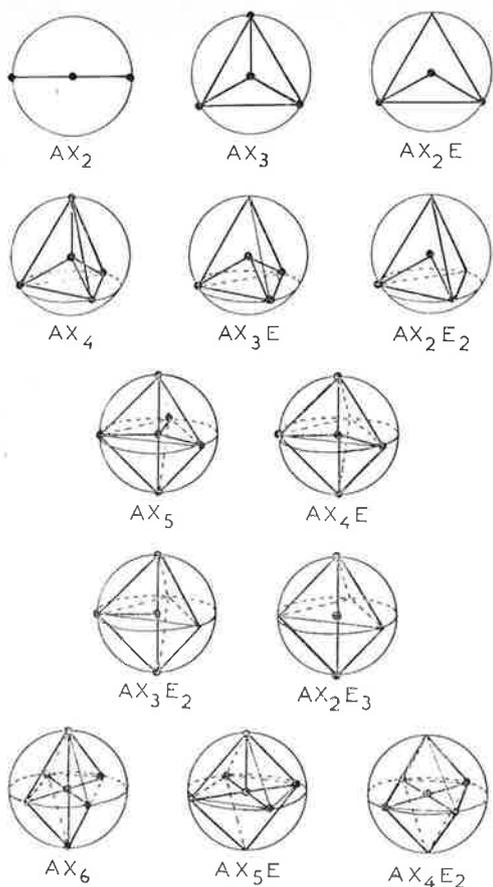
On peut joindre deux paires de sphères rigides en tortillant les bandes élastiques et démontrer rapidement que les quatre paires, c'est-à-dire les quatre paires d'électrons adoptent un arrangement tétraédrique. Les systèmes à deux et à trois sphères rigides peuvent être combinés ensemble pour représenter une couche de valence à cinq paires d'électrons et l'on voit alors que ce système adopte un arrangement en forme de bipyramide trigonale. Deux systèmes à trois paires peuvent être joints pour représenter une couche de valence à six électrons. Ce système adopte un arrangement octaédrique. A nouveau, si l'ensemble de cinq ou six sphères rigides est forcé en un autre arrangement, on peut montrer que cet arrangement est instable en agitant légèrement le modèle qui reprend en effet une forme stable bipyramide trigonale ou octaédrique. Ceci est le cas par exemple, avec l'arrangement en forme de pyramide à base carrée du système à cinq paires d'électrons, qui est souvent considérée comme une forme possible pour les molécules pentacoordinées. En fait, ce modèle des sphères rigides montre qu'il est moins stable que la bipyramide trigonale. Nous pouvons maintenant utiliser les arrangements des paires d'électrons, pour prédire la forme des molécules des éléments de la seconde et troisième rangée de la table périodique.

Prédiction des formes moléculaires

a) Molécules avec des liaisons simples

Toutes les formes moléculaires possibles qui peuvent provenir d'une couche de valence, contenant jusqu'à 6 paires d'électrons, sont résumées dans la figure 5. Les différents types de molécules que nous voulons discuter peuvent être convenablement décrites en utilisant la nomenclature suivante. L'atome central est désigné par A, le coordina par X, et la paire d'électrons libre par E. Ainsi, deux paires d'électrons dans une couche de valence ont un arrangement colinéaire, une molécule AX_2 , par exemple, $BeCl_2$ est prévue linéaire. Pour une couche de valence à trois paires d'électrons qui a un arrangement triangulaire équilatéral plan, nous devons avoir une molécule triangulaire plane AX_3 telle que BF_3 ou une molécule angulaire AX_2E telle que $SnCl_2$ dans laquelle il y a deux paires liantes d'électrons formant un angle de 120° , ce qui conduit à une molécule angulaire, avec une troisième paire non liante occupant le troisième angle du triangle équilatéral.

Pour quatre paires d'électrons qui ont un arrangement tétraédrique nous devons avoir une molécule tétraédrique AX_4 telle que CF_4 ou CH_4 , ou bien une molécule pyramide trigonale AX_3E telle que NH_3 ou NF_3 ou bien une molécule angulaire AX_2E_2 telle que H_2O . Cinq paires d'électrons ont l'arrangement d'une bipyramide trigonale et nous noterons immédiatement que les cinq sommets de la bipyramide trigonale ne sont pas équivalents (fig. 6). Deux sont en effet axiaux, et trois équatoriaux, de telle sorte que différentes formes moléculaires peuvent être ainsi obtenues suivant que les paires libres occupent des positions axiales ou équatoriales. En fait les structures correctes peuvent être prédites en utilisant la règle selon laquelle les paires d'électrons libres occupent toujours les positions



Nombre de paires d'électrons	Arrangements	Nombre de paires libres	Type de molécules	Formes des molécules	Exemples
2	Linéaire Triangle équilatéral	0	AX ₂	Linéaire	BeCl ₂
3		0	AX ₃	Triangle équilatéral	BF ₃
4	Tétraèdre	1	AX ₂ E	Forme V	SNCl ₂
		0	AX ₄	Tétraèdre	CCl ₄
		1	AX ₃ E	Pyramide trigonale	NF ₃
		2	AX ₂ E ₂	Forme V	H ₂ O
5	Bipyramide trigonale	0	AX ₅	Bipyramide trigonale	PCl ₅
		1	AX ₄ E	Forme SF ₄ (symétrie C _{2v})	SF ₄
		2	AX ₃ E ₂	Forme T	ClF ₃
6	Octaèdre	3	AX ₂ E ₃	Linéaire	XeF ₂
		0	AX ₆	Octaèdre	SF ₆
		1	AX ₅ E	Pyramide à base carrée	IF ₅
		2	AX ₄ E ₂	Carré	XeF ₄

Figure 5.

Prédiction de la forme de toutes les molécules contenant jusqu'à 6 paires d'électrons dans leur couche de valence et ayant cette couche de valence sphérique.

équatoriales de la bipyramide trigonale. La justification de cette règle sera présentée plus tard.

Sur cette base, nous voyons qu'une molécule AX₅ a une forme bipyramide trigonale, une molécule AX₄E a une forme de symétrie plus faible (C_{2v}) qui n'a pas de nom familier mais peut être appelée disphénoïde ou tout simplement forme SF₄. Une molécule AX₃E₂ telle que ClF₃ a également une forme non symétrique, qui est quelquefois décrite comme une forme en T. A la limite de cette série, une molécule AX₂E₃ telle que XeF₂ est linéaire avec trois paires non liantes, occupant les positions équatoriales de la bipyramide trigonale (fig. 6).

L'arrangement octaédrique des paires d'électrons peut conduire à une molécule octaédrique AX₆ telle que SF₆,

à une molécule pyramidale à base carrée AX₅E telle que IF₅ et à une molécule plan carré AX₄E₂ telle que XeF₄. En principe, dans une molécule AX₄E₂, les deux paires libres peuvent être soit en position *cis*, soit en position *trans*, et nous devons introduire ici une nouvelle règle : quand les paires d'électrons libres peuvent occuper, dans l'octaèdre par exemple, les positions différentes mais géométriquement équivalentes, elles se placent toujours aussi loin que possible l'une de l'autre. Ainsi, dans la molécule AX₄E₂ on trouve toujours les paires libres dans la position *trans* (fig. 6).

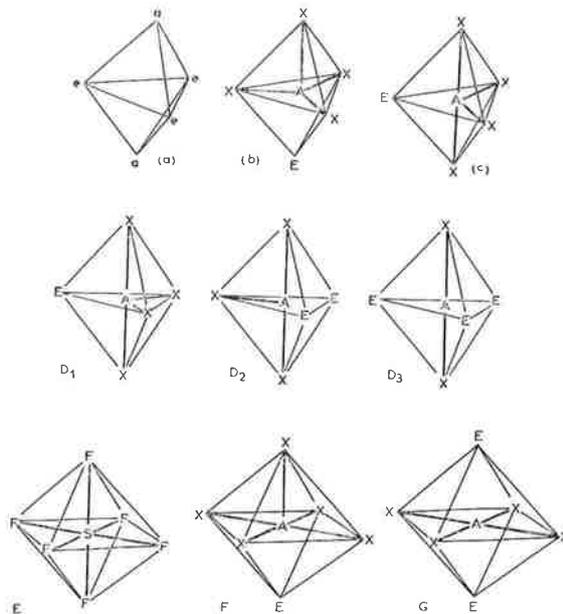


Figure 6.

a) Positions axiales « a » et équatoriales « e » d'une bipyramide trigonale; b) et c) sont les formes possibles d'une molécule de type AX₄E.

La conformation préférentielle étant c).

D₁, D₂, D₃ sont respectivement les conformations des molécules de type AX₄E, AX₃E₂ et AX₂E₃.

E est une molécule octaédrique par exemple SF₆.

F est une molécule pyramidale à base carrée AX₅E, par exemple BrF₅.

G est une molécule plane carrée de type AX₄E₂, par exemple XeF₄.

b) Ions

Nous avons jusqu'ici limité notre discussion aux molécules neutres, mais les structures des ions suivent exactement les mêmes lois et quelques exemples sont donnés sur la figure 7. Par exemple, NH₄⁺ est une molécule tétraédrique comme CH₄ avec laquelle elle est iso-électronique. On peut prédire que CH₃⁺ aura la forme d'une pyramide comme NF₃, et que SF₃⁺ aura la même forme.

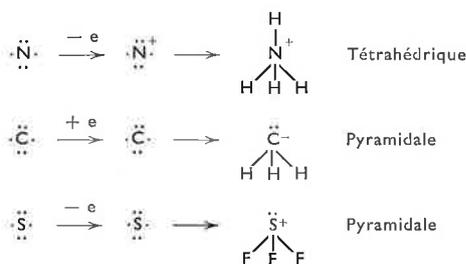


Figure 7.

Structure de quelques ions.

c) Liaisons multiples

De nombreuses molécules ont des coordinats liés à l'atome central, par des liaisons doubles ou triples. On peut traiter facilement ces cas là, au moyen d'une petite extension des règles que l'on a présentées jusqu'ici. Une double liaison est formée de deux paires d'électrons

partagée comme dans C_2H_4 . Une triple liaison est formée de trois paires d'électrons partagée comme dans N_2 . Pour appliquer les règles ci-dessus, pour prédire la forme générale de ces molécules, il faut simplement supposer qu'une liaison double ou une liaison triple prend seulement la place d'une liaison simple de sorte que la géométrie moléculaire est déterminée par le nombre total de « liaisons » et de paires libres autour de l'atome central, une liaison double ou triple comptant seulement comme une seule liaison. Les différentes formes possibles pour les molécules contenant des liaisons multiples sont résumées dans le tableau 1. Par exemple, les molécules AX_2 n'ayant que deux liaisons et aucune paire libre comme CO_2 et HCN , sont linéaires. Les molécules AX_3 planaires comprennent $COCl_2$, CO_3^{2-} , NO_3^- .

Tableau 1.

Tableau récapitulatif donnant la forme des molécules contenant une ou plusieurs liaisons multiples.

Nombre total de liaisons et de paires libres	Arrangement	Nombre de liaisons	Nombre de paires libres	Forme moléculaire	Exemples
2	LINEAIRE	2	0	LINEAIRE	$O=C=O$ $H-C\equiv N$
3	Triangulaire	3	0	Triangulaire	$Cl-C(=O)-N=O$ $O=S=O$
		2	1	FORME -V	$O=S=O$ $O=C=O$ $N=O$
4	Tétraèdre	4	0	TETRAEDRE	$Cl-C(=O)-Cl$ $Cl-C(=O)-Cl$ $N=O$
		3	1	PYRAMIDE TRIGONALE	$O=S=O$ $O=C=O$ $N=O$
		2	2	FORME -V	$O=C=O$ $O=C=O$
5	Bipyramide trigonale	5	0	Bipyramide trigonale	$F-S(=O)_2-F$
		4	1	TETRAEDRE IRREGULIER	$O=XeF_4$ $O=I-F_3$
6	Octaèdre	6	0	OCTAEDRE	$F-I-F_5$ $HO-I(OH)_5$

La molécule $SOCl_2$, est un exemple d'une molécule AX_3E pyramidale triangulaire, SO_2F_2 et SNF_3 sont des exemples de molécules AX_4 tétraédriques. SOF_4 est un exemple de molécule bipyramide triangulaire de type AX_5 . Dans de telles molécules bipyramide triangulaire les coordinats liés par des liaisons multiples de même que les paires libres occupent de façon préférentielle les sites équatoriaux. $XeOF_4$ est une molécule de type AX_5 c'est-à-dire une pyramide à base carrée dans laquelle l'atome d'oxygène doublement lié à nouveau se comporte comme une paire libre et occupe une position *trans* par rapport à la paire libre.

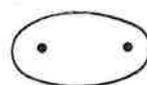
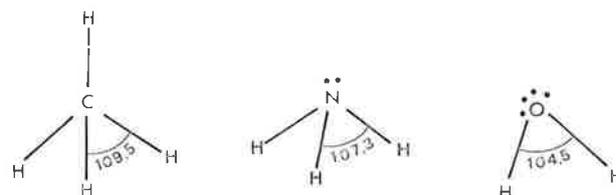
La discussion que nous venons d'avoir jusqu'ici souligne clairement que le schéma donné dans la figure 5, est un résumé très important de la forme de toutes les molécules de type AX_n avec n inférieur ou égal à 6 incluant les ions positifs et négatifs, ainsi que les molécules contenant des liaisons triples ou doubles. On ne trouve en effet, que quatre ou cinq molécules parmi des milliers existantes dont la forme n'est pas correctement prédite par les règles résumées par la figure 5.

Les effets de non-équivalence des paires électroniques

a) Paires électroniques liantes et non liantes

Les règles que nous avons discutées jusqu'ici nous permettent de prédire la forme générale d'une molécule quelconque AX_nE_m avec $n + m$ inférieur ou égal à 6. Par

exemple, les formes des molécules CH_4 , NH_3 et H_2O sont toutes basées sur l'arrangement tétraédrique, de quatre paires d'électrons dans la couche de valence, et, on pourrait prévoir par conséquent qu'elles ont un angle de liaison de $109,5^\circ$, mais en fait, cet angle de liaison décroît dans la série CH_4 ($109,5^\circ$) > NH_3 ($107,3^\circ$) > H_2O ($104,5^\circ$) : figure 8. Ceci est une conséquence du fait qu'une paire libre non liante occupe plus d'espace dans la couche de valence qu'une paire d'électrons liants. Étant donné qu'une paire liante est sous l'influence de deux cœurs



ORBITE LIANTE



ORBITE NON LIANTE

Figure 8.

Angles de liaisons dans les hydrures CH_4 , NH_3 , H_2O ainsi que la forme des orbitales liantes et non liantes.

positifs, elle occupe une orbitale, en fait une région de l'espace plus petite et plus mince (en forme de saucisse), qu'une paire libre parce que celle-ci n'est sous l'influence que d'un seul noyau. Une paire libre est donc plus grosse, plus étendue, qu'une paire liante. Ainsi une paire libre occupe plus d'espace dans la couche de valence qu'une paire liante et par conséquent, l'angle entre une paire libre et une paire liante voisine est plus grand que l'angle entre deux paires liantes (figure 9). C'est ainsi qu'en passant de CH_4 à NH_3 par exemple, une paire liante est remplacée par une paire non liante et par conséquent l'angle entre les paires liantes diminue un peu,

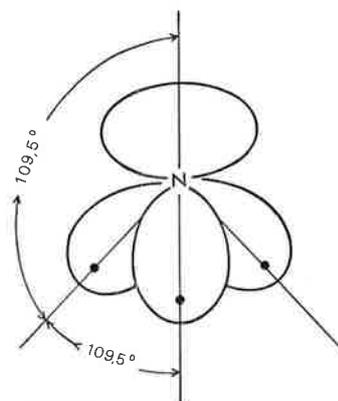


Figure 9.

Orbitales liantes et non liantes dans la molécule d'ammoniac. Le volume important de l'orbitale non liante comprime les orbitales liantes et diminue ainsi la valeur théorique ($109,5^\circ$) de l'angle d'un tétraèdre régulier qu'elles font entre elles.

jusqu'à $107,3^\circ$. En passant à la molécule H_2O une autre paire liante est remplacée par une paire libre non liante et l'angle entre les deux paires liantes décroît encore plus, jusqu'à $104,5^\circ$. Nous donnerons comme autre exemple, le cas des molécules AX_5E telles que TeF_5^- , BrF_5 et XeF_5^+ , dans lesquelles la paire électronique non liante repousse les quatre paires liantes formant la base de la pyramide carrée. Cette répulsion entraîne d'une part la

diminution des angles de liaison qui prennent ainsi des valeurs inférieures à la valeur théorique de 90° et d'autre part, une augmentation de la longueur des liaisons équatoriales que l'on note anormalement plus longues que les liaisons axiales (figures 10 et 11).

La grosseur d'une paire libre est également responsable de la règle qui a déjà été donnée auparavant selon laquelle les paires libres occupent les sommets équatoriaux d'une bipyramide triangulaire. Étant donné que les sommets équatoriaux et axiaux d'une bipyramide triangulaire ne sont pas équivalents et qu'un sommet équatorial n'a que deux sommets voisins à 90° , tandis qu'un sommet axial a trois sommets voisins à 90° on peut constater qu'il y a plus d'espace disponible autour d'un sommet équatorial que d'un sommet axial, et en conséquence, les paires électroniques libres plus volumineuses préféreront occuper les sommets équatoriaux d'une bipyramide triangulaire.

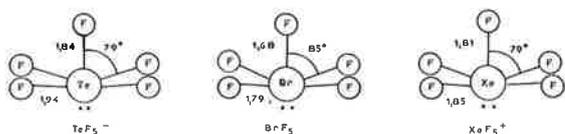


Figure 10.

Structure de quelques molécules ou ions de type AX_5E .

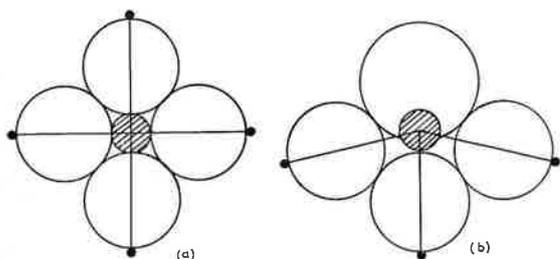


Figure 11.

Section à travers un arrangement octaédrique de 6 paires d'électrons illustrant l'effet d'une paire d'électrons non liante, sur la longueur et les angles de liaison : a) 6 paires d'électrons équivalentes ; b) 5 paires d'électrons liantes et 1 paire non liante. Les 4 paires liantes adjacentes à la paire libre sont poussées par la paire non liante et éloignées du cœur de l'atome davantage que ne l'est la paire électronique liante située en *trans* par rapport à la paire non liante.

b) Effet de l'électro-négativité des ligands

La dimension d'une paire liante dépend de l'électronégativité des atomes qui lui sont liés ; son volume diminue au fur et à mesure que l'électronégativité des atomes liés augmente (figure 12).

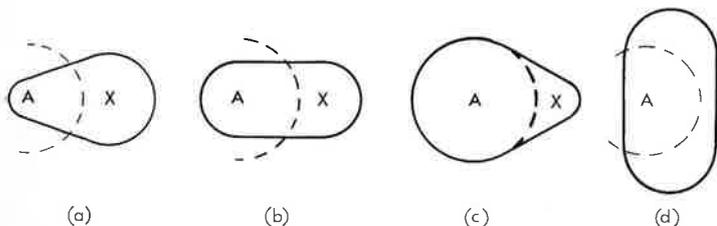


Figure 12.

Effet de l'électronégativité des ligands X sur l'espace occupé par les paires d'électrons liantes dans la couche de valence d'un atome central A : a) l'électronégativité de X est plus grande que celle de A ; b) égale à celle de A ; c) plus faible que celle de A ; d) cas hypothétique où l'électronégativité de X est égale à zéro ; c'est le cas où la paire d'électron est non liante sur A.

Pour un atome central A la taille de la paire liante décroît lorsque l'électronégativité du coordinaat X croît. Il en résulte que les angles entre les paires liantes diminuent. Ainsi, par exemple, l'angle de liaison dans NF_3 est plus petit que dans NH_3 , l'angle de liaison dans OF_2 est

plus petit que celui de OH_2 et l'angle de liaison décroît dans la série PI_3, PBr_3, PCl_3, PF_3 (tableau 2).

Tableau 2.

Effet de l'électronégativité des ligands sur les angles de liaison

H_2O	$104,5^\circ$	F_2O	$103,2^\circ$	NH_3	$107,3^\circ$	NF_3	102°
PI_3	102°	PBr_3	$101,5^\circ$	PCl_3	$100,3^\circ$	PF_3	$97,8^\circ$
AsI_3	$100,2^\circ$	$AsBr_3$	$99,7^\circ$	$AsCl_3$	$98,7^\circ$	AsF_3	$96,0^\circ$

L'influence de l'électronégativité d'un coordinaat sur la grandeur des paires électroniques liantes explique une autre caractéristique des molécules bipyramides triangulaires. Les coordinaats les moins électronégatifs sont liés par les paires électroniques les plus volumineuses, en conséquence, ils occupent toujours les positions équatoriales qui ont un espace disponible plus important, laissant aux coordinaats les plus électronégatifs liés par des paires électroniques, plus petites, les positions axiales. Par exemple, dans la molécule PF_3Cl_2 , le chlore étant moins électronégatif que le fluor, le seul isomère observé jusqu'à présent est celui dans lequel les atomes de chlore occupent les positions équatoriales (figure 13).

Structure de PF_3Cl_2



Figure 13.

c) Liaisons multiples

Étant donné qu'une double liaison se compose de deux paires d'électrons partagés, il est évident qu'une telle liaison qui contient quatre électrons doit être plus volumineuse qu'une simple liaison (figure 14). Une telle orbitale composant la double liaison aura approximativement la forme de deux sphères écrasées

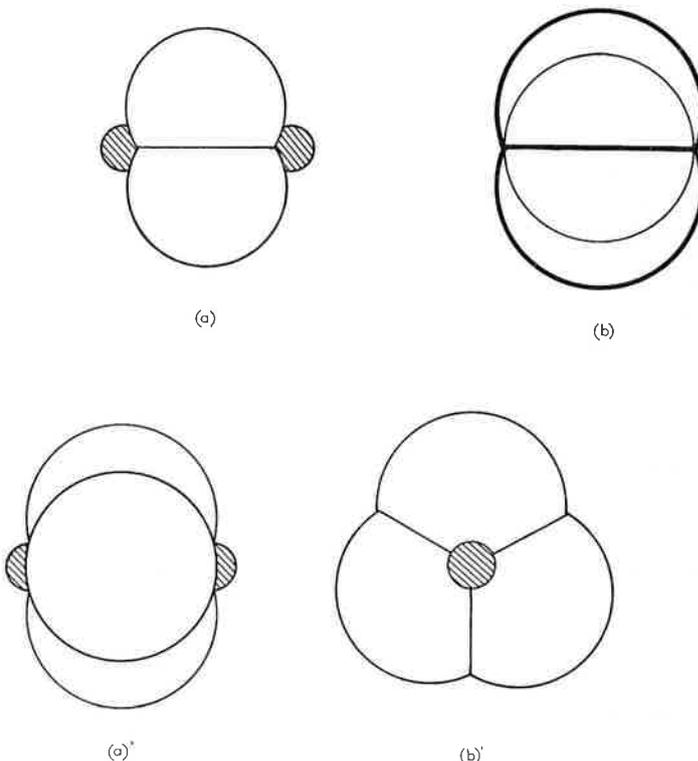


Figure 14.

a) Forme approximativement ellipsoïdale d'une orbitale correspondant à une double liaison ; b) comparaison entre taille et forme d'une orbitale correspondant à une double liaison (trait épais) avec la forme approximativement sphérique d'une orbitale correspondant à une liaison simple (trait fin). Orbitale correspondant à une triple liaison : a') vue de côté ; b') vue dans l'axe.

l'une contre l'autre, c'est-à-dire la forme approximative d'une ellipsoïde ou d'un citron. On doit noter que cette description d'une double liaison correspond au schéma classique de deux liaisons bananes et ne présente à première vue aucune ressemblance avec l'image d'une liaison sigma et d'une liaison Pi actuellement au goût du jour, parmi la plupart des chimistes, en particulier les chimistes organiciens. On doit indiquer cependant que ces deux descriptions sont complètement équivalentes et indistinguables. Pour discuter de la géométrie moléculaire la description utilisant la liaison banane est souvent plus commode alors que en terme d'énergie ou de réactivité, la description sigma-Pi peut être plus convenable. L'équivalence des deux descriptions peut être envisagée de la façon suivante : on peut former les hybrides à partir d'orbitales moléculaires sigma et Pi exactement de la même manière que l'on forme les hybrides à partir des orbitales *s* et *p*. En faisant, cela on obtient deux orbitales qui sont localisées une au-dessus et l'autre au-dessous de l'axe C-C ce qui correspond exactement aux orbitales bananes localisées que nous avons décrites figure 15.

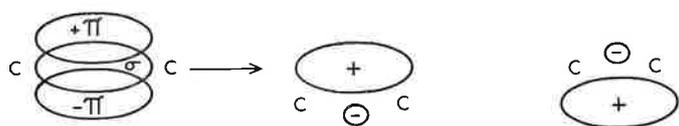
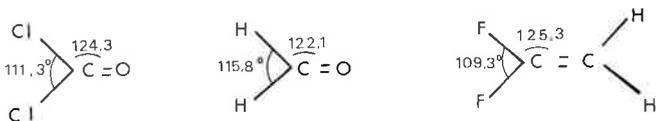


Figure 15.

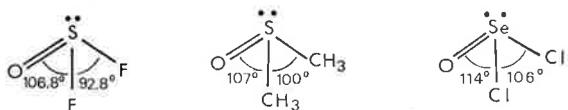
Description d'une double liaison selon le schéma $\sigma\pi$ ou en utilisant le schéma classique de deux liaisons bananes.

Une liaison triple formée de trois paires électroniques est une ellipsoïde aplatie ayant la forme d'un pet de nonne ou d'une citrouille (figure 14 a', b'). Le volume important d'une liaison double ou triple entraîne que les angles formés par ces liaisons sont plus grands que ceux, formés par des simples liaisons autour du même atome central. Quelques exemples sont donnés dans la figure 16. Ainsi, pour des molécules trigonales planes AX_3 contenant une double liaison l'angle entre les simples liaisons est inférieur, à 120° , tandis que l'angle impliquant la double liaison est plus grand que 120° . Pour des molécules de type AX_3E telles que SOF_2 et $SeOCl_2$, l'angle entre les simples liaisons est à nouveau plus petit que les angles impliquant la double liaison. De même dans les molécules tétraédriques, AX_4 impliquant une double liaison, les angles faisant intervenir la liaison multiple sont plus grands que les angles entre les

MOLECULES AX_3



MOLECULES AX_3E



MOLECULES AX_4

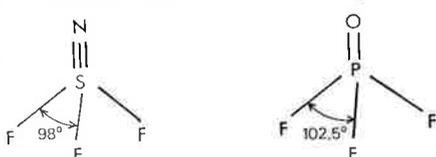


Figure 16.

Angles de liaisons dans des molécules contenant des liaisons multiples.

simples liaisons. Si l'on compare POF_3 et NSF_3 , nous voyons que l'orbitale contenant la liaison triple SN occupe plus d'espace que l'orbitale contenant la liaison double PO, il en résulte que l'angle FSF est plus petit que l'angle FPF.

Composés de gaz rares

Quand les composés des gaz rares ont été découverts, de nombreux chimistes, ont pensé que ces composés devaient posséder des liaisons insolites d'un genre nouveau. La plupart accepte maintenant qu'il n'y a rien d'extraordinaire en ce qui concerne les liaisons dans ces composés intéressants et que certainement leurs structures peuvent être aisément et correctement prédites au moyen des règles que nous venons de discuter. En fait, la synthèse continue de nouveaux composés des gaz rares a donné une rare occasion de prédire la structure de nouvelles molécules intéressantes, mais relativement simples.

Dans tous les cas, les prévisions de la théorie V.S.E.P.R. ont été confirmées par les résultats de détermination de structure. Étant donné que les gaz rares ont 8 électrons dans la couche de valence, cela vaut la peine de faire ressortir que la couche de valence dans leur composé doit toujours contenir au moins 5 paires électroniques. Les diagrammes de Lewis, pour quelques-uns de ces composés sont donnés sur la figure 17 ainsi que des exemples de divers types de structure.

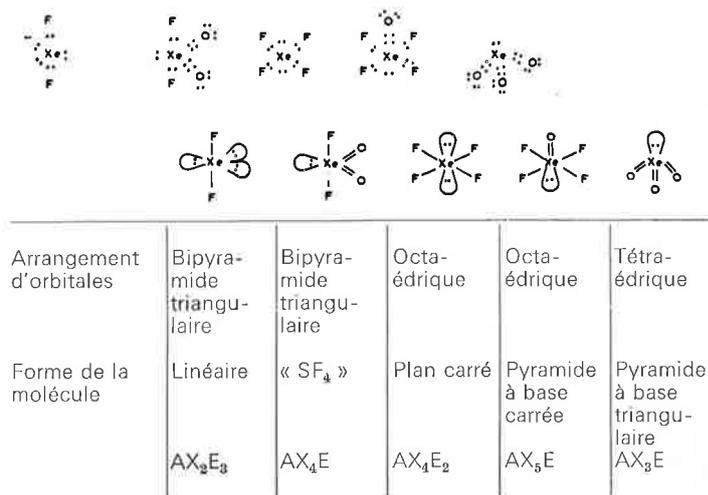


Figure 17.

Diagrammes électroniques et géométrie de quelques composés du xénon.

Comparaison avec la théorie de l'hybridation

Nous savons que l'on ne peut pas expliquer la forme tétraédrique de la molécule de méthane en utilisant l'image très simple dans laquelle on fait recouvrir les orbitales des 4 hydrogènes avec les orbitales 2s et 2p du carbone. La structure tétraédrique du méthane impose pour le carbone un ensemble de 4 orbitales hybrides sp^3 équivalentes, et dirigées selon les 4 axes d'un tétraèdre.

Cette représentation est seulement une description simple et utile des liaisons dans la molécule de méthane mais n'est pas une explication satisfaisante pour dire que la molécule de méthane est tétraédrique c'est-à-dire, qu'elle ne donne pas les raisons pour lesquelles les quatre paires d'électrons ont un arrangement tétraédrique. En accord avec la théorie V.S.E.P.R. cet arrangement est déterminé par l'opération du principe d'exclusion de Pauli dont la conséquence physique est que les électrons de même spin tendent à rester séparés dans l'espace, ce qui nous amène à la conclusion que

quatre paires d'électrons dans la couche de valence, de l'atome central d'une molécule AX_n adoptent toujours un arrangement tétraédrique.

Les limites de la théorie de l'hybridation pour expliquer la forme moléculaire apparaissent très clairement dans le cas de la molécule d'eau. Dans ce cas, il n'y a aucune raison *a priori*, de choisir un ensemble particulier d'orbitales hybridées. On a la liberté d'opter pour deux orbitales p , pour former les deux liaisons OH qui naturellement conduirait à un angle de liaison de 90° ou bien, on peut choisir un ensemble, d'orbitales hybridées sp^3 en utilisant deux pour les liaisons et deux pour les paires libres, auquel cas on devrait s'attendre à un angle de liaison de $109^\circ 5'$; ou bien on peut même choisir un ensemble de deux orbitales hybridées sp ; laissant les paires libres dans les orbitales p pures, les liaisons formeraient alors un angle de 180° , et la molécule serait linéaire. C'est seulement parce qu'il est bien connu que l'angle de liaison de l'eau est de $104,5^\circ$ que l'on choisit la description orbitale sp^3 comme étant la description approximative la plus appropriée des liaisons dans la molécule de l'eau.

Si l'on veut être plus précis, on peut supposer que les orbitales de liaison ont un peu plus le caractère p que les paires libres qui, en conséquence, ont un peu plus de caractère s que les hybridées sp^3 . Il n'y a pas de système pour choisir entre les différents ensembles d'orbitales hybridées possibles pour décrire la molécule de l'eau à moins qu'on connaisse l'angle de liaison expérimental. Donc, il est clair que la théorie orbitale hybride ne prédit pas la forme de la molécule de l'eau. Au contraire la théorie V.S.E.P.R. prédit clairement et simplement que la molécule de l'eau sera angulaire avec un angle de liaison légèrement inférieur à l'angle tétraédrique, de $109,5^\circ$. On ne peut pas prédire l'angle de liaison exact mais aucune théorie simple ne peut le faire, et la prédiction exacte d'angle de liaison même pour les molécules aussi simples que celle de l'eau reste un problème que les chimistes théoriciens avec l'aide des plus grands ordinateurs n'ont pas encore résolu avec succès.

Un autre exemple est fourni par les molécules AX_5 pour lesquelles les deux structures habituellement considérées comme possibles sont les pyramides carrées et bipyramides trigonales. Afin de décrire cinq liaisons covalentes dans de telles molécules, il est habituel, dans la théorie de l'hybridation des orbitales, d'utiliser un ensemble d'orbitales hybridées sp^3d formé de cinq orbitales atomiques, c'est-à-dire $1s$, $3p$ et $1d$. Un problème surgit immédiatement par le fait que les 5 orbitales d ne sont pas toutes équivalentes. Si l'on choisit en effet parmi les orbitales d l'orbitale d_{z^2} on obtient

un ensemble de 5 orbitales hybridées ayant la forme d'une bipyramide trigonale. Mais si l'on choisit l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, on obtient un ensemble d'orbitales hybridées orientées selon une pyramide à base carrée. La théorie de l'hybridation ne fournit aucun moyen de choisir entre ses deux possibilités et par conséquent, ne prédit pas la structure des molécules penta-coordonnées.

Au contraire, la théorie V.S.E.P.R. prédit que les molécules AX_5 des éléments de non transition seront des bipyramides trigonales et d'ailleurs, elle explique aussi les formes des molécules du type AX_4E , AX_3E_2 et AX_2E_3 .

Conclusion

Nous espérons que cet article a convaincu le lecteur que, en particulier pour l'enseignement de la chimie élémentaire la théorie V.S.E.P.R. est supérieure à la théorie de l'hybridation des orbitales. C'est une méthode qui permet à l'étudiant de comprendre les structures des molécules simples et avec laquelle il peut vraiment prédire les structures des molécules avec précision. La théorie de l'hybridation conduit à tort l'étudiant débutant à penser qu'il comprend les raisons pour lesquelles les molécules ont leurs structures telles qu'elles sont et le laisse incapable de prédire la structure des molécules qu'il n'a pas déjà rencontrées. L'opinion de l'auteur est que la théorie des orbitales hybridées ne devrait être enseignée qu'aux étudiants qui ont déjà une bonne connaissance de la géométrie moléculaire, acquise au moyen de la théorie V.S.E.P.R. Ils seront alors capables d'apprécier non seulement l'utilité de la description des liaisons à partir de l'hybridation des orbitales mais, aussi la faiblesse de cette théorie en particulier dans la mesure où elle cherche à prédire et à expliquer la géométrie moléculaire.

Bibliographie

- (1) R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, 1972, Van Nostrand Reinhold, Londres.
- (2) R. J. Gillespie et R. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1957, **11**, 339.
- (3) R. J. Gillespie, *J. Chem. Ed.*, 1963, **40**, 295.
- (4) R. J. Gillespie, *J. Chem. Ed.*, 1970, **47**, 18.
- (5) R. J. Gillespie, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 1967, **6**, 819.

Remerciements

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur A. Commeyras d'avoir traduit cet article et de l'aide matérielle apportée pendant la rédaction.