

# GEOMETRIE DES MOLECULES POLYATOMIQUES

## I. PRINCIPE DE LA METHODE V.S.E.P.R.

La théorie Valence Shell Electron Pair Repulsion (répulsion des doublets d'électrons de valence) fut établie en 1951 par Gillespie.

L'étude de nombreuses molécules a permis à Gillespie d'expliquer leur forme.

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 lorsqu'elles sont le plus éloignées possible les unes des autres.

L'utilisation de cette théorie permet de prévoir la géométrie autour d'un atome d'une molécule.

On note : A : l'atome central

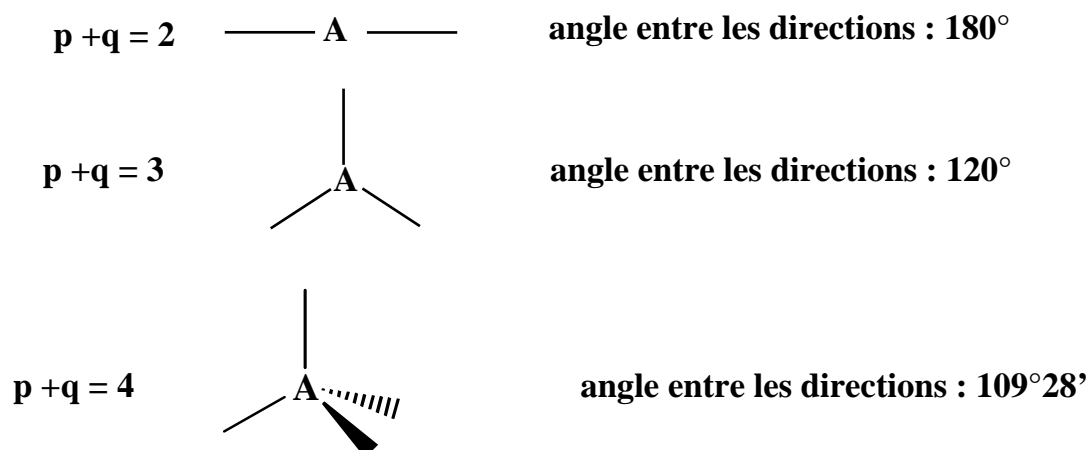
p : le nombre d'atomes X liés à A (quelque soit l'ordre de liaison) }  
q : le nombre de doublets non liants propres à A }  $\Rightarrow$   $AX_pE_q$   
(formule symbolique de la molécule)

## II. GEOMETRIE AUTOUR DE L'ATOME CENTRAL A

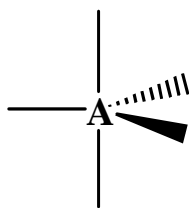
### II-1. Géométrie de base des molécules

La géométrie de base de la molécule autour de A dépend du nombre de directions électroniques  $p + q$ .

Les directions se positionnant de manière à minimiser l'énergie.

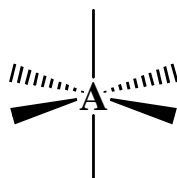


$$p + q = 5$$



3 directions dans un plan faisant des angles de  $120^\circ$   
2 directions perpendiculaires à ce plan

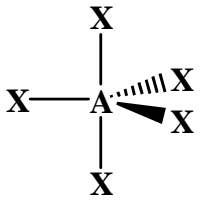
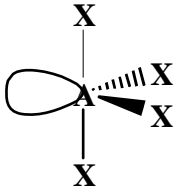
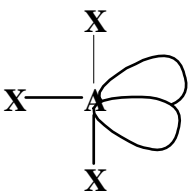
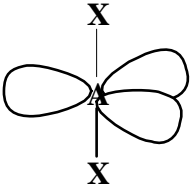
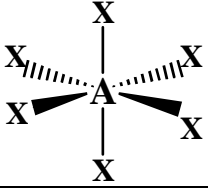
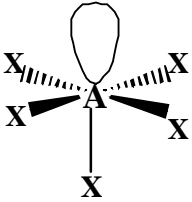
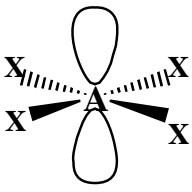
$$p + q = 6$$



4 directions dans un plan faisant des angles de  $90^\circ$   
2 directions perpendiculaires à ce plan.

## II-2. Forme des molécules.

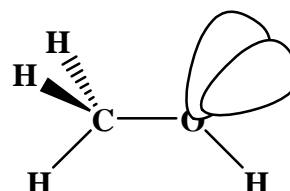
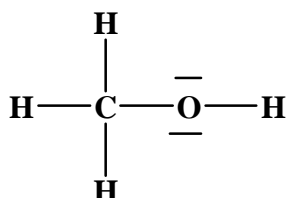
n	q	$AX_pE_q$	schéma	forme de la molécule	Exemples
2	0	$AX_2E_0$		Molécule linéaire	$BeCl_2$ $CO_2$
3	0	$AX_3E_0$		Molécule plane triangulaire Angles XAX égaux à $120^\circ$ si tous les groupes X sont tous identiques	$BF_3$ $NO_3^-$
	1	$AX_2E_1$		Molécule coudée Angle XAX voisin de $120^\circ$	$SnCl_2$ $O_3$
4	0	$AX_4E_0$		Molécule tétraédrique Angles XAX égaux à $109,5^\circ$ si tous les groupes X sont identiques	$CH_4$
	1	$AX_3E_1$		Molécule pyramidale triangulaire Angles XAX voisins de $109,5^\circ$	$NH_3$ $SOF_2$
	2	$AX_2E_2$		Molécule coudée Angle XAX voisin de $109,5^\circ$	$H_2O$
n	q	$AX_pE_q$	schéma	forme de la molécule	Exemples

5	0	$AX_5E_0$		Molécule bipyramidale à base triangulaire Angles XAX dans le plan égaux à $120^\circ$ , autres angles XAX égaux à $90^\circ$	$PCl_5$ $SOF_4$
	1	$AX_4E_1$		Le doublet non liant se place en position équatoriale. L'angle XAX du plan est voisin de $120^\circ$ Les autres angles XAX sont voisins de $90^\circ$	$SeCl_4$
	2	$AX_3E_2$		Molécule en T Les doublets non liant se positionnent dans le plan. Les angles XAX sont voisins de $90^\circ$	$ICl_3$
	3	$AX_2E_3$		Molécule linéaire.	$I_3^-$
6	0	$AX_6$		Molécule bipyramidale à base carrée Angles XAX égaux à $90^\circ$	$SF_6$
	1	$AX_5E$		Molécule pyramidale à base carrée Angles XAX voisins de $90^\circ$	$IF_5$
	2	$AX_4E_2$		Molécule plane carrée Angles XAX égaux à $90^\circ$	$XeF_4$ $BrF_4^-$

Dans une molécule polyatomique, il peut y avoir plusieurs atomes centraux. Pour chaque atome, on recherche la formule symbolique  $AX_pE_q$ , puis la géométrie autour de chaque atome.

**CH<sub>3</sub>OH** :  $\Sigma N_v = 4 + 4 \times 1 + 6 = 14$  soit 7 doublets

Autour de C :  $AX_4$ ; Autour de O :  $AX_2E_2$



### III. ANGLES DE LIAISON

Les angles réels à l'intérieur des molécules, ne sont pas rigoureusement égaux aux angles prévus par la géométrie de base. Ils dépendent en fait de la présence de doublets non liants ou de liaisons multiples et de l'électronégativité des différents atomes.

#### III-1. Influence des paires non liantes

Exemples de molécules de géométrie de base tétraédrique : angles prévus  $109,5^\circ$

Molécule	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Type V.S.E.P.R.	AX <sub>4</sub> E <sub>0</sub>	AX <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>
Nombre de paires non liantes	0	1	2
Angle XAX	109,5°	106,6°	104,5°

La présence de doublet non-liant, entraîne une diminution des angles XAX. Un doublet non liant étant plus proche de A qu'un doublet liant, la répulsion doublet non-liant - doublet liant est supérieure à la répulsion doublet liant - doublet liant. Les angles XAX se referment.