

## DEUXIEME PARTIE : LES MOLECULES



## Chapitre 2 : LA GEOMETRIE DES MOLECULES

Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder.

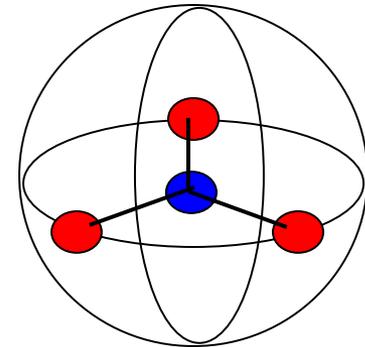
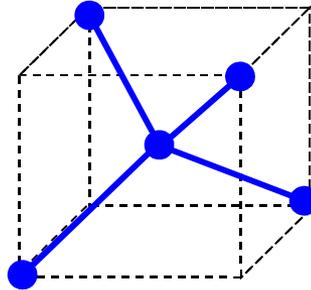
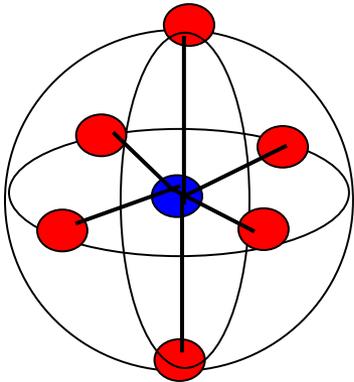
Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

# LA GEOMETRIE DES MOLECULES

Méthode V.S.E.P.R

Ou Méthode de GILLESPIE

Valence Shell Electronic Pair Répulsion



Ou Méthode R.P.E.C.V

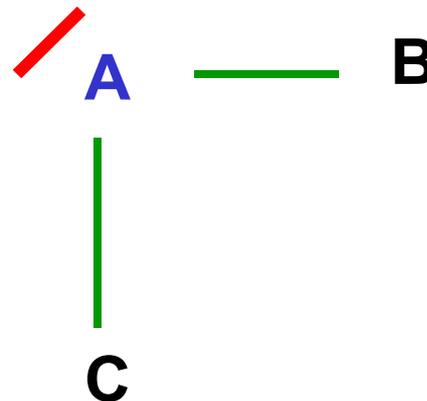
Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence

# Principe de la méthode

Dans une molécule, l'**atome central** est entouré par des doublets d'électrons

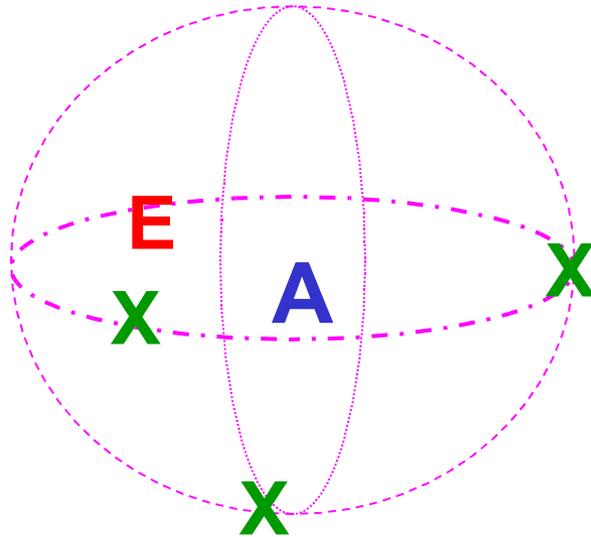
**Doublets de liaisons : X**

**Doublets libres : E**



## Ces doublets électriquement chargés se repoussent

Ils vont se placer le plus loin possible les uns des autres sur une sphère centrée sur l'atome central A



On obtient une figure de répulsion différente selon le nombre de doublets

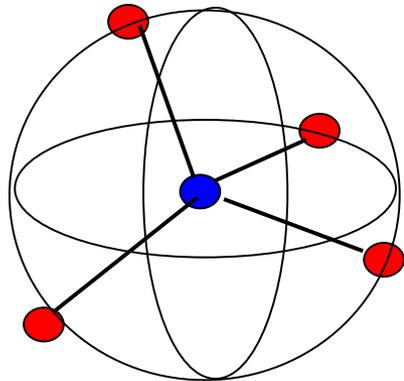
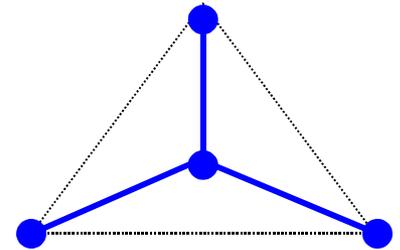
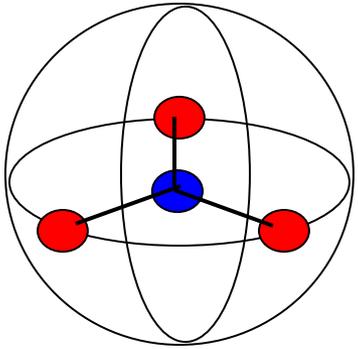
## 3 doublets

Figure de répulsion :  
**Triangle équilatéral**

Angles de  $120^\circ$

Figure plane

Tous les sommets sont équivalents



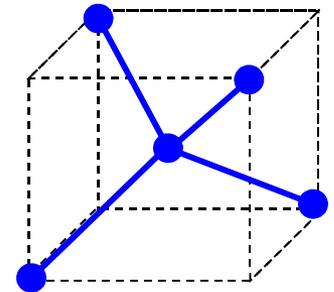
## 4 doublets

Figure de répulsion : **Tétraèdre**

Angles de  $109^\circ 27'$

Figure inscrite dans un cube

Tous les sommets sont équivalents



## 5 doublets

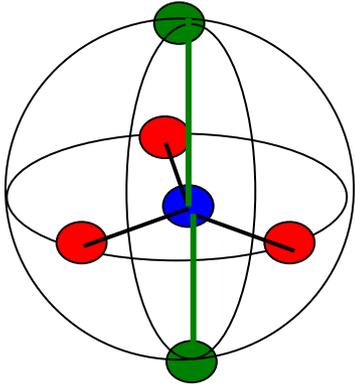


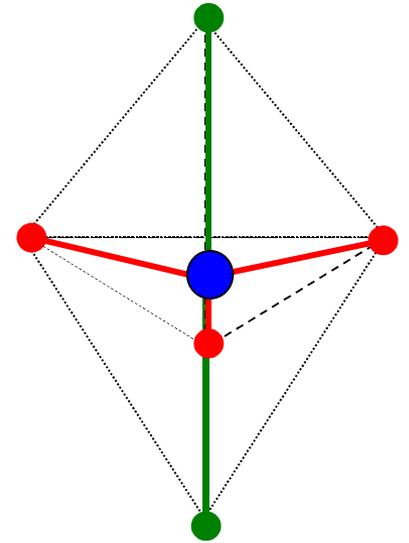
Figure de répulsion :  
**bi-pyramide à base triangle**

Angles de  $120^\circ$  et de  $90^\circ$

Les sommets ne sont pas équivalents :

Sommets de type axial

Sommets de type équatorial



## 6 doublets

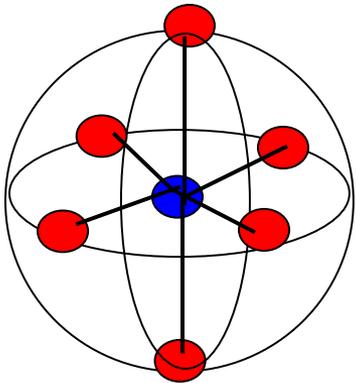
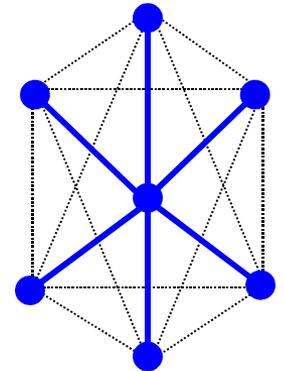


Figure de répulsion : **Octaèdre**

Angles de  $90^\circ$

Tous les sommets sont équivalents



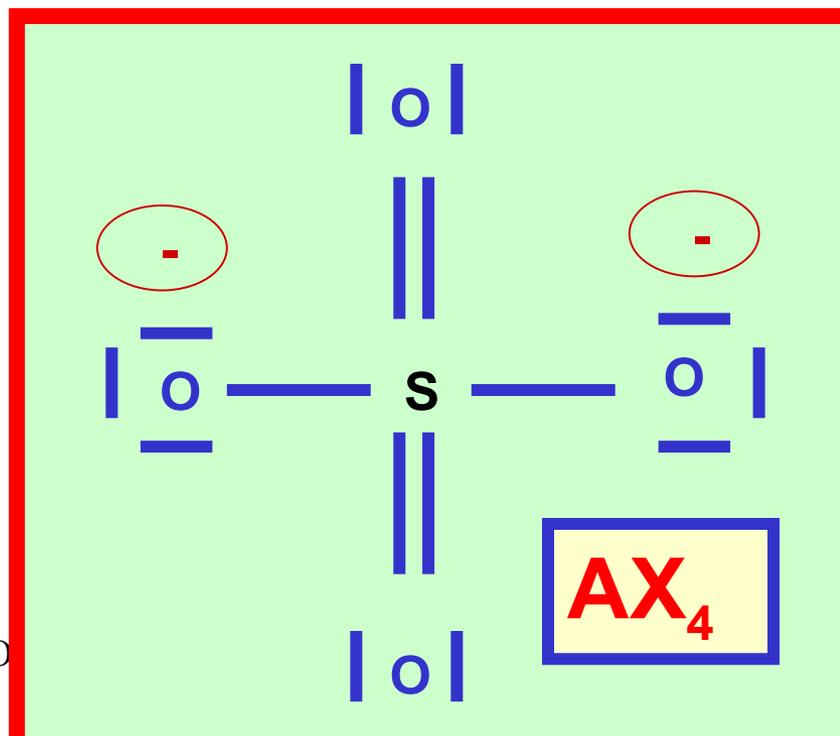
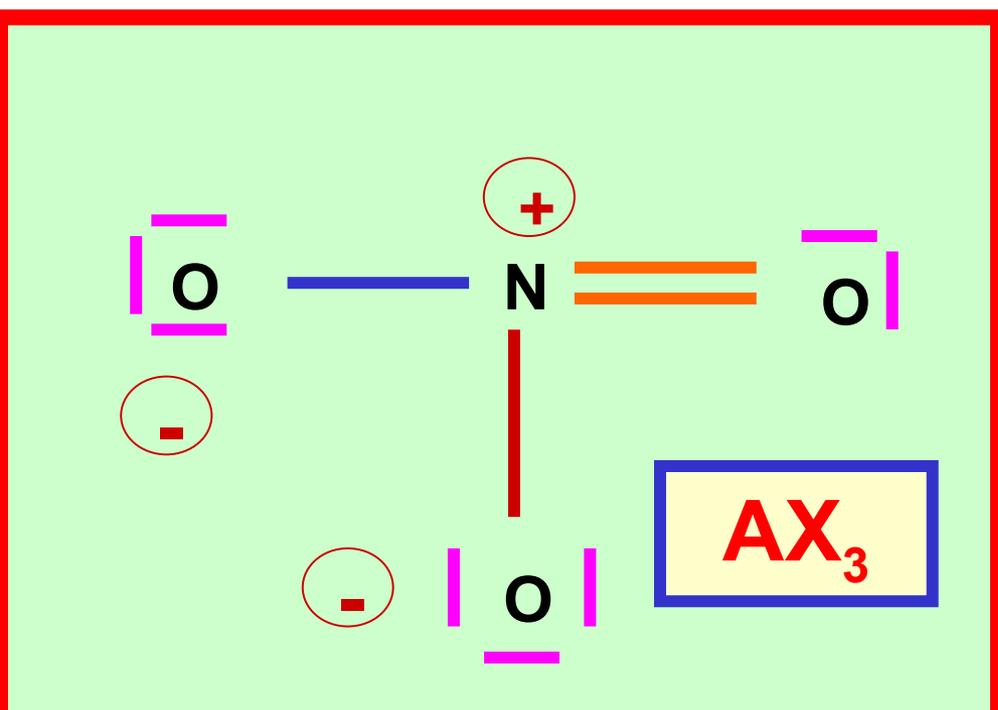
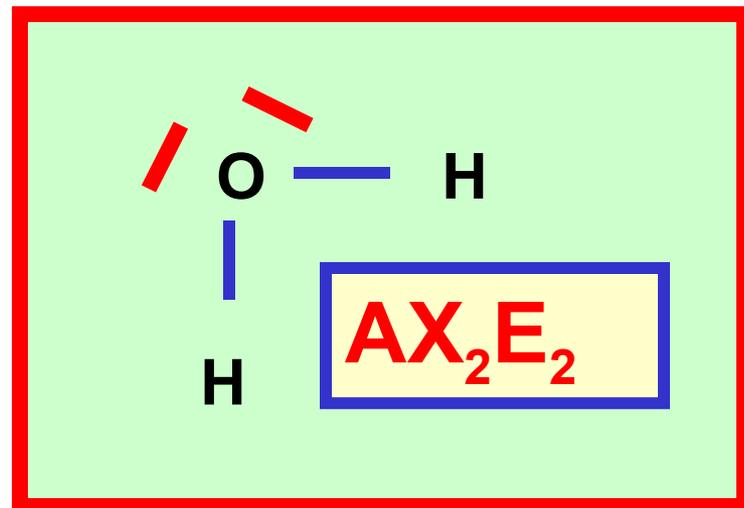
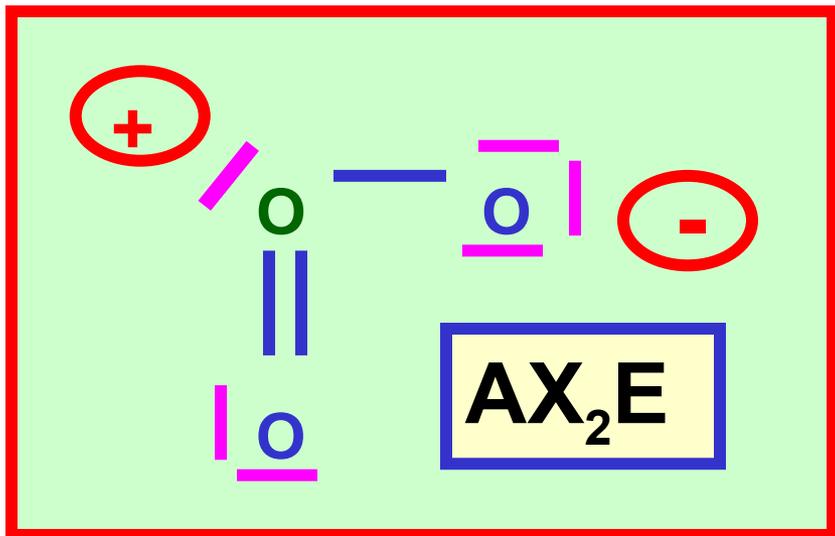
# Détermination du type moléculaire



Atome central

**n : nombre d'atomes liés  
à l'atome central**

**m : nombre de doublets  
libres de l'atome central**



# REMARQUES

-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.**



Type moléculaire



Figure de répulsion

Tous les doublets participent à la figure de répulsion  
( sauf liaisons multiples)

$$p = n + m$$

$p = 2$  Droite

$p = 3$  Triangle équilatéral

$p = 4$  Tétraèdre

$p = 5$  Bi-pyramide à base triangulaire

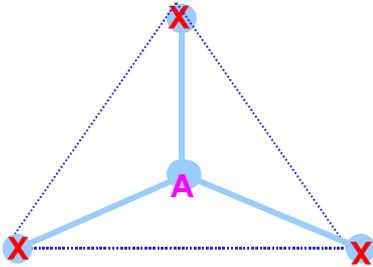
$p = 6$  Octaèdre

**p = 3**

# Triangle équilatéral

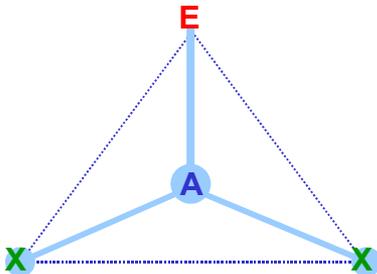
Tous les sommets sont équivalents

**AX<sub>3</sub>**



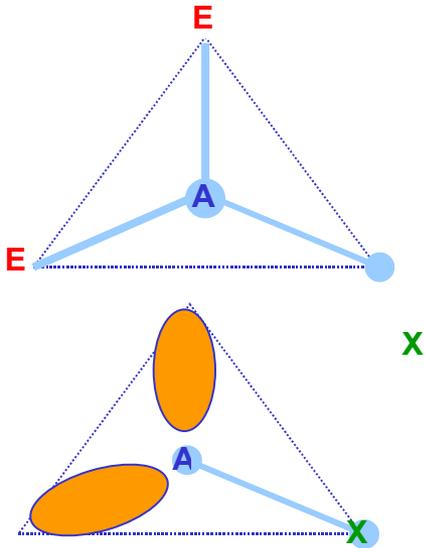
Triangle équilatéral

**AX<sub>2</sub>E**



Forme de V (120°)

**AXE<sub>2</sub>**



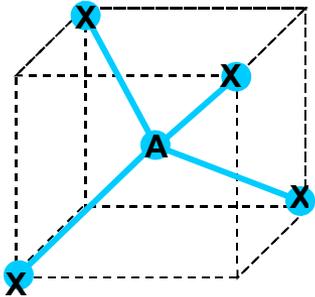
Linéaire

**p = 4**

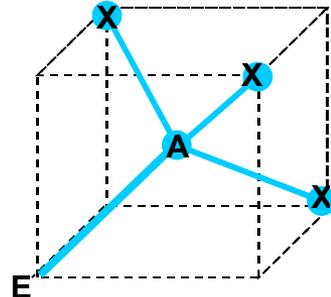
# Tétraèdre

Tous les sommets sont équivalents

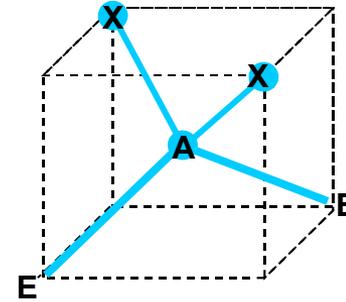
**AX<sub>4</sub>**



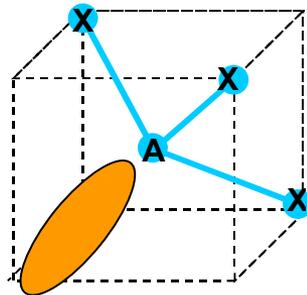
**AX<sub>3</sub>E**



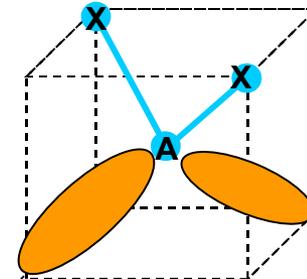
**AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>**



**Tétraèdre**



**Pyramide base triangle**



**Forme de V ( 109,5°)**

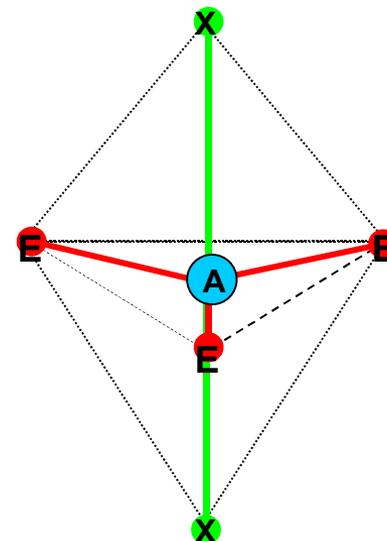
**p = 5**

## Bi-pyramide à base triangle

2 types de sommets

Axiaux

Equatoriaux

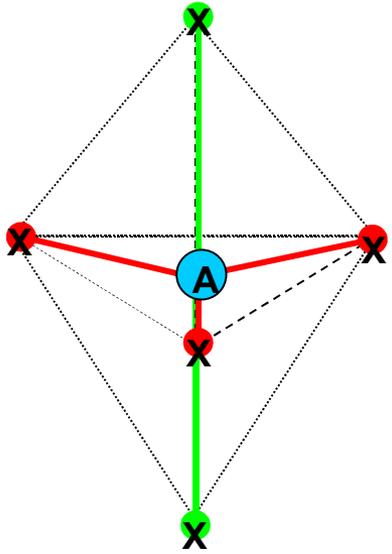


**Les positions ne sont plus équivalentes**

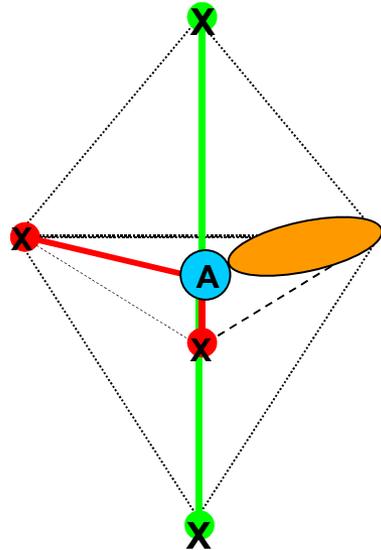
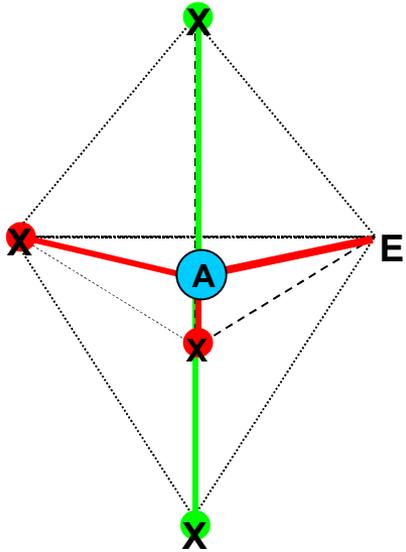
**Les doublets libres E se placeront toujours prioritairement en position Equatoriale**

Un doublet libre est plus « encombrant » qu'un doublet de liaison.

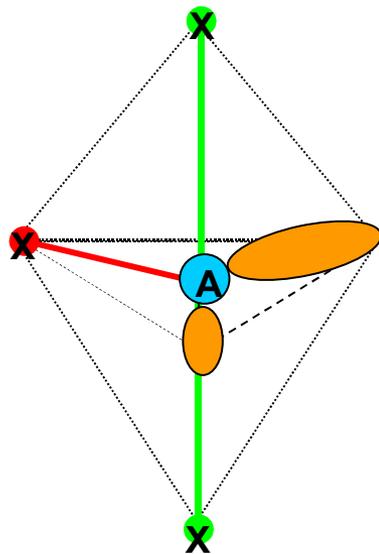
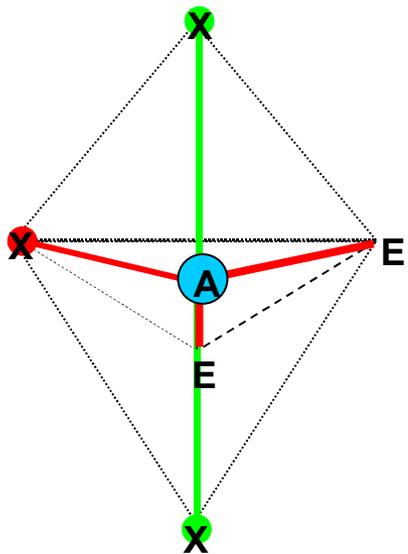
En équatorial il y a des angles de  $120^\circ$  et donc plus de place qu'en axial ( $90^\circ$ )



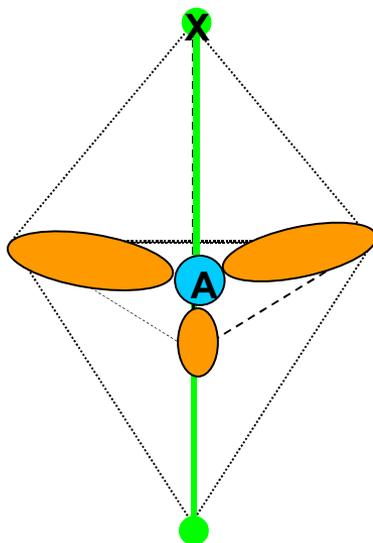
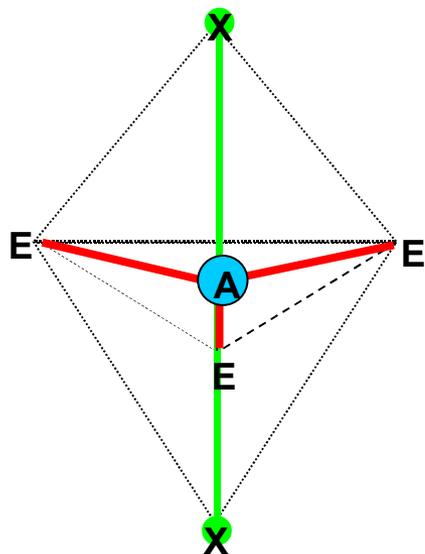
Bipyramide à base triangle



Pyramide déformée



Forme de T

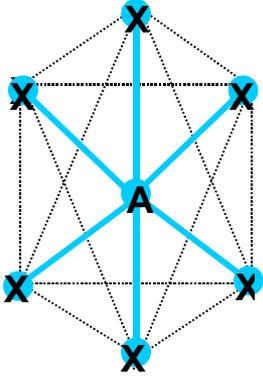


Linéaire

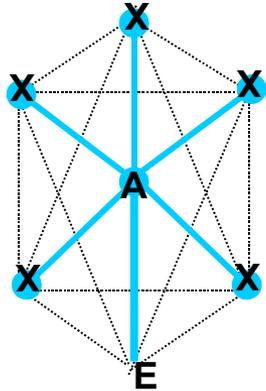
$p = 6$

# Octaèdre

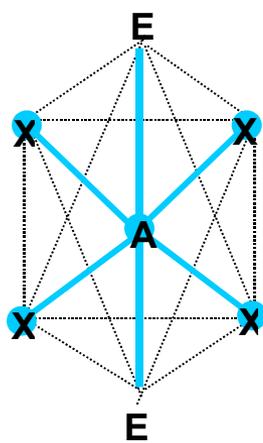
$AX_6$



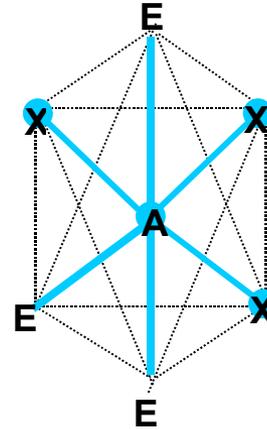
$AX_5E$



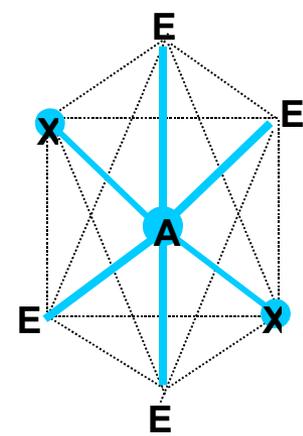
$AX_4E_2$



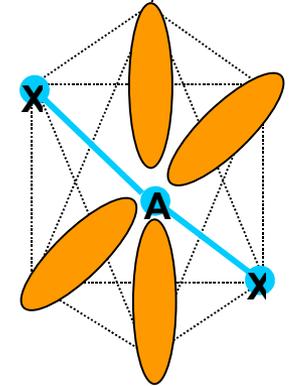
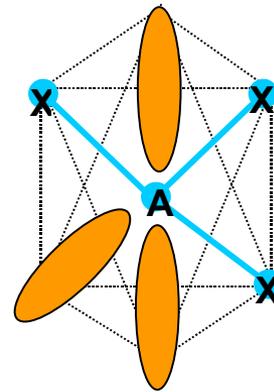
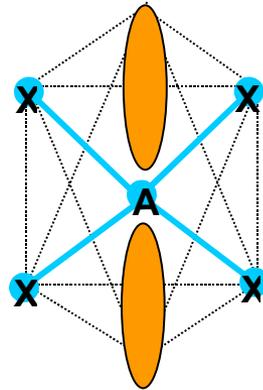
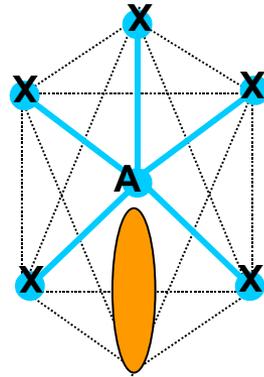
$AX_3E_3$



$AX_2E_4$



Octaèdre



Pyramide à base carrée

Carré

Forme de T

Linéaire

Les 2ème et 4ème doublets se mettent obligatoirement à l'opposé des 1° et 3ème

## Améliorations du modèle

**Ce modèle est basé sur les répulsions entre doublets**

**Il repose sur la force de Coulomb s'exerçant entre deux charges**

$$F = K * q * q' / d^2$$

$$K = 1/(4\pi\epsilon_0)$$

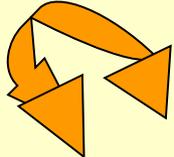
**La force de répulsion va donc dépendre des charges impliquées et des distances relatives entre doublets.**

# Effet des doubles liaisons

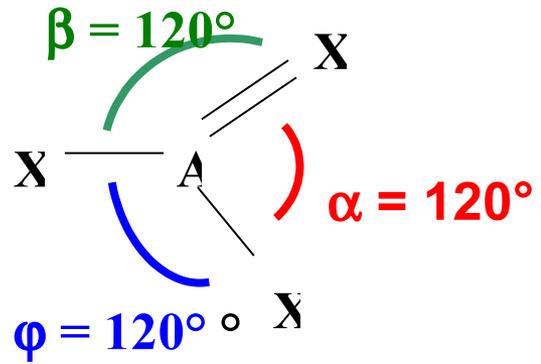
La double liaison correspond à 2 doublets soit 4 électrons

La charge étant plus importante, la répulsion sera augmentée

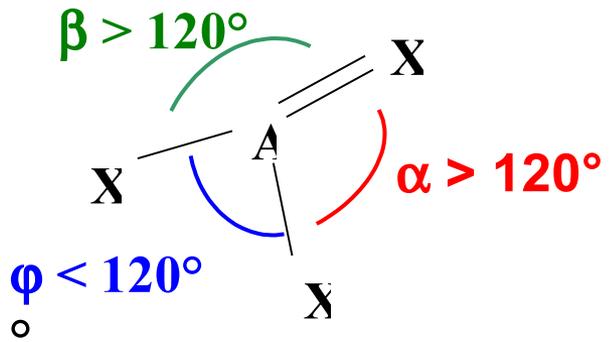
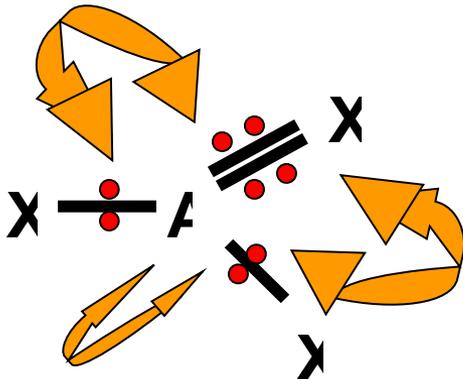
Les angles vont être modifiés.

Fortes répulsions 

Faible répulsion 



Théorie



Réalité

## Influence de la nature des doublets

Les doublets liants sont attirés à la fois par les noyaux de l'atome central et de l'atome latéral.

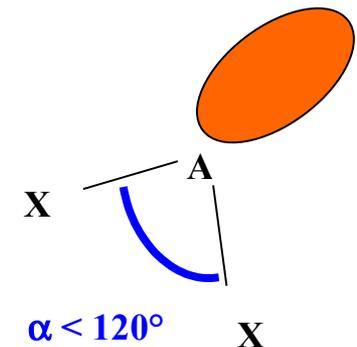
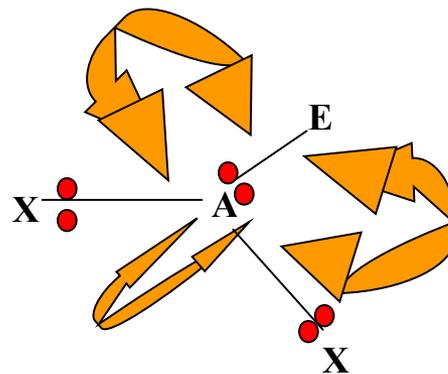
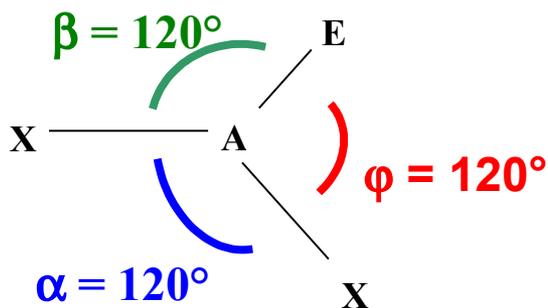
Les doublets libres ne sont attirés que par le noyau de l'atome central.

Les doublets de liaison sont donc plus éloignés de l'atome central que les doublets libres.

Les distances entre doublets seront donc différentes :  $d_{EE} < d_{EX} < d_{XX}$

Les répulsions varient en sens inverse :  $R_{EE} > R_{EX} > R_{XX}$

Un doublet libre est donc plus « encombrant » qu'un doublet liant.



**théorie**

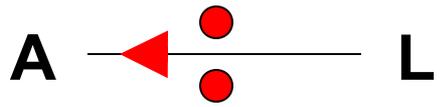
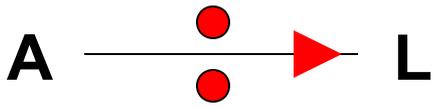
**Réalité**

# Influence de la nature de l'atome latéral

La nature de l'atome lié à l'atome central va modifier la géométrie moléculaire

Si cet atome est plus électronégatif que l'atome central, les doublets de liaisons se rapprocheront de lui.

Inversement, ils se rapprocheront de l'atome central si celui-ci est le plus électronégatif.

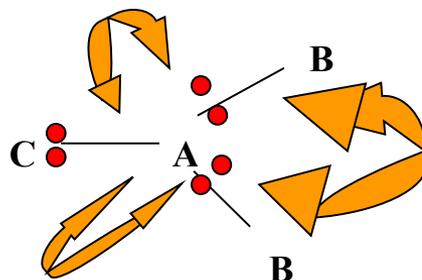
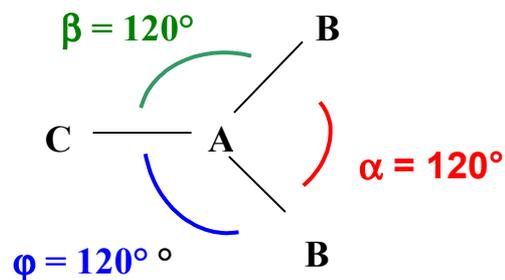


$$X_L > X_A$$

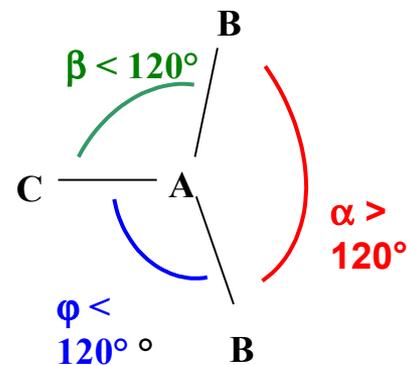
$$X_A > X_L$$

Les distances étant modifiées la répulsion le sera également et donc la géométrie

## Théorie



## Réalité



$$X_C > X_A$$

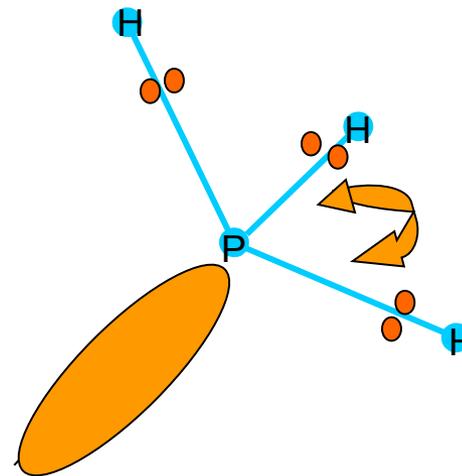
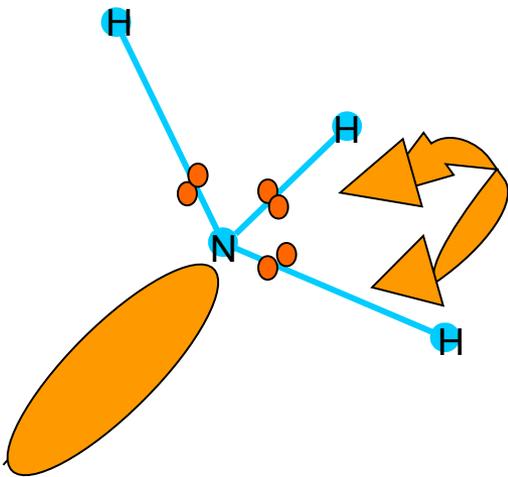
$$X_B < X_A$$

# Influence de l'atome central

Comparons  $\text{NH}_3$  et  $\text{PH}_3$

$$X_{\text{N}} > X_{\text{H}}$$

$$X_{\text{P}} < X_{\text{H}}$$

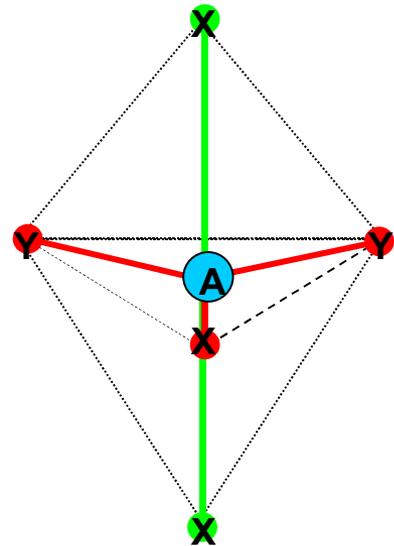


**Angle HNH > Angle HPH**

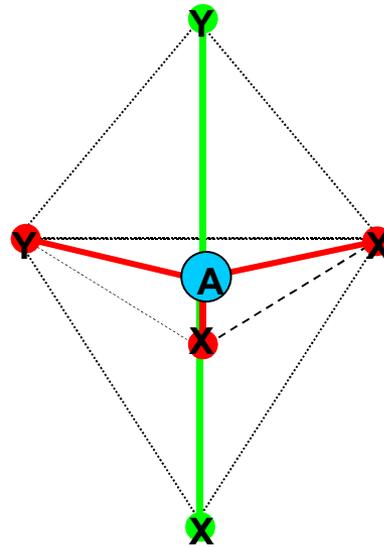
## Conséquence : Isomérisie dans les molécules de type $AX_5$

Les sommets n'étant pas équivalents il y a possibilité d'isomérisie.

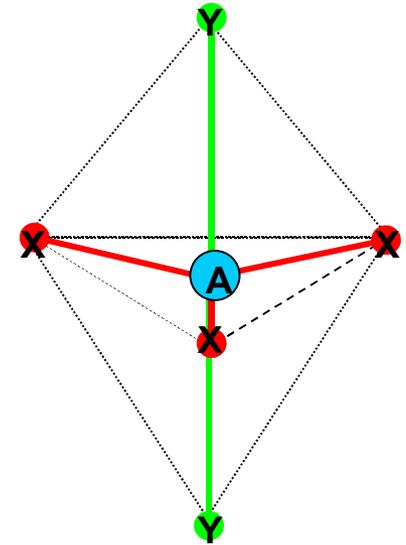
$AX_3Y_2$  : Trois isomères possibles



2 Y équatoriaux



1 Y axial et 1 Y équatorial



2 Y axiaux

L'isomère le plus stable sera celui pour lequel l'atome latéral le moins électronégatif sera en position équatoriale.

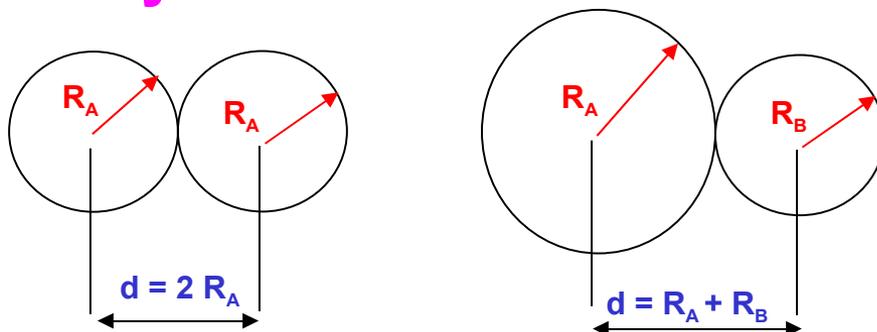
# LA LONGUEUR DES LIAISONS

## 1) Utilisation des rayons de covalence des atomes

Le rayon de covalence d'un atome A est défini comme la moitié de la longueur de la liaison simple A - A

Cette grandeur caractérise l'atome et on peut supposer qu'elle reste sensiblement constante quelque soit la molécule.

La longueur de la liaison A - B est alors approximable par la somme des rayons de covalence de A et B.



Cette méthode permet une évaluation correcte des ordres de grandeurs des longueurs des liaisons

## Facteurs influant sur la longueur des liaisons

Différence d'électronégativité importante entre les deux atomes (liaison polarisée).

La polarisation tend à raccourcir la liaison.

Pour tenir compte de cet effet une formule empirique a été proposée :

$$d = R_A + R_B - 9 \Delta X$$

$\Delta X$  = Différence d'électronégativité entre A et B

( Echelle de Pauling )

Unité de longueur le picomètre (1 pm =  $10^{-12}$  m )

## Liaisons multiples

La multiplicité de la liaison influe fortement sur sa longueur

La liaison raccourcit sensiblement quand sa multiplicité augmente

### Exemples

CC simple	$d = 1,54 \text{ \AA}$
CC double	$d = 1,47 \text{ \AA}$
CC triple	$d = 1,43 \text{ \AA}$

CN simple	$d = 1,47 \text{ \AA}$
CN double	$d = 1,30 \text{ \AA}$
CN triple	$d = 1,16 \text{ \AA}$

## Méthode ne nécessitant pas la connaissance préalable des rayons de covalence :

**Cette méthode est basée sur la formule empirique de calcul des rayons de covalence des atomes.**

$$R_{(A)} = 0,215 n^{*2}/Z^* + 0,148 n^* + 0,225$$

$$L_{(A)} = 1,11 L_{\text{calc}} - 0,203$$

$$\text{Avec : } L_{\text{calc}} = R_A + R_B$$

**Il n'est pas indispensable de calculer préalablement  $R_A$  et  $R_B$**

$$L_{(A)} = 0,239 \Sigma ( n^{*2} / Z^* ) + 0,164 \Sigma ( n^* ) + 0,297$$

**Attention : Cette formule simplifiée ne marche pas pour les liaisons X - H**

L'accord obtenu est assez bon, l'écart moyen entre les valeurs calculées par cette formule et les valeurs expérimentale étant de 1,5 %.

**L'atome d'hydrogène est un cas particulier on donnera la valeur de 0,346 Å à son rayon de covalence.**

**Le calcul des longueurs de liaisons multiples est possible car il existe un rapport pratiquement constant entre la longueur des liaisons simples et multiples.**

**La longueur de la liaison double est de 86 % de celle de la simple.**

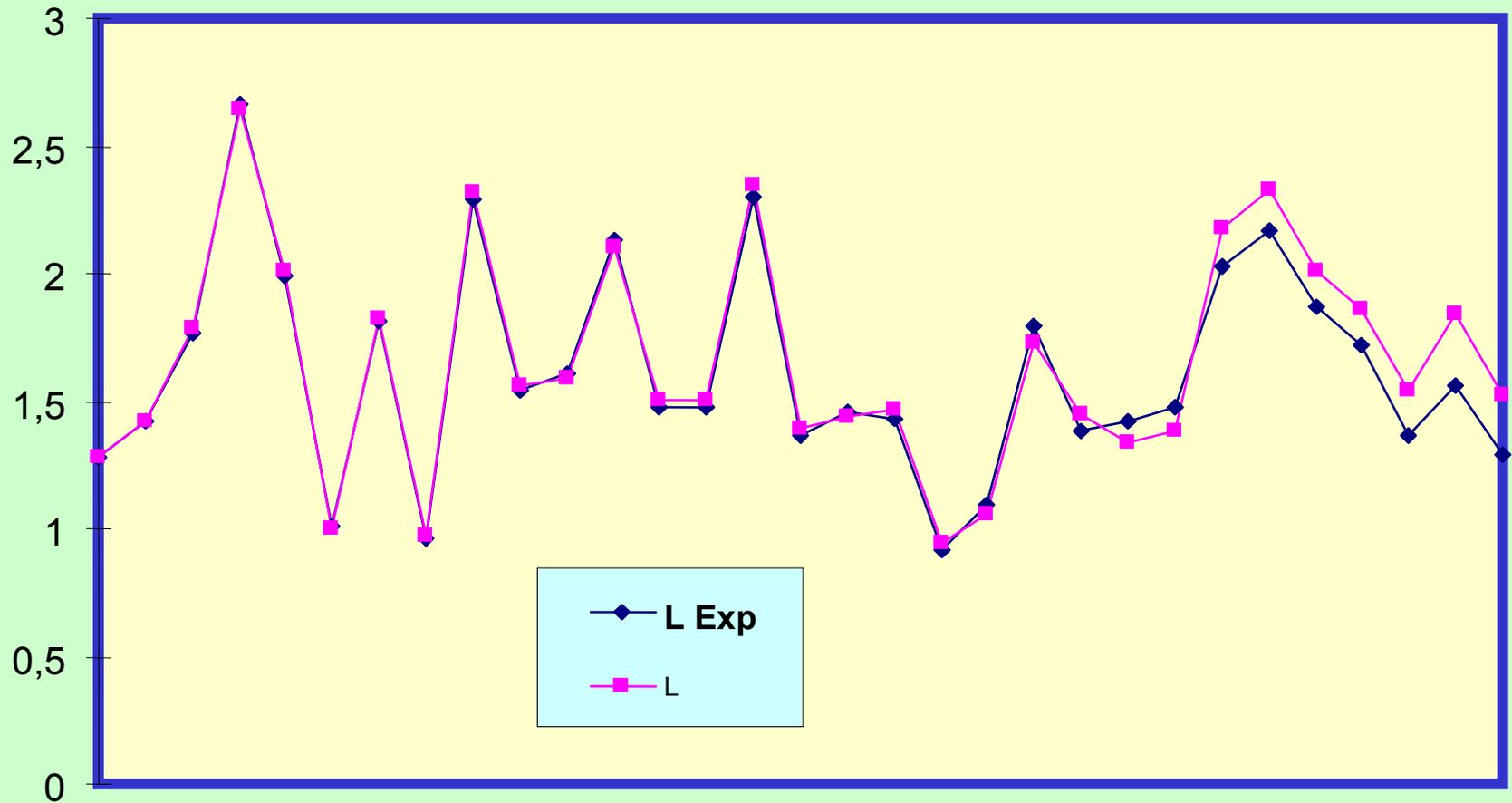
**La longueur de la liaison triple est de 78% de celle de la simple.**

**Un écart moyen de 2% est obtenu pour les liaisons multiples.**

## Longueur des Liaisons Simples ( en Å° )

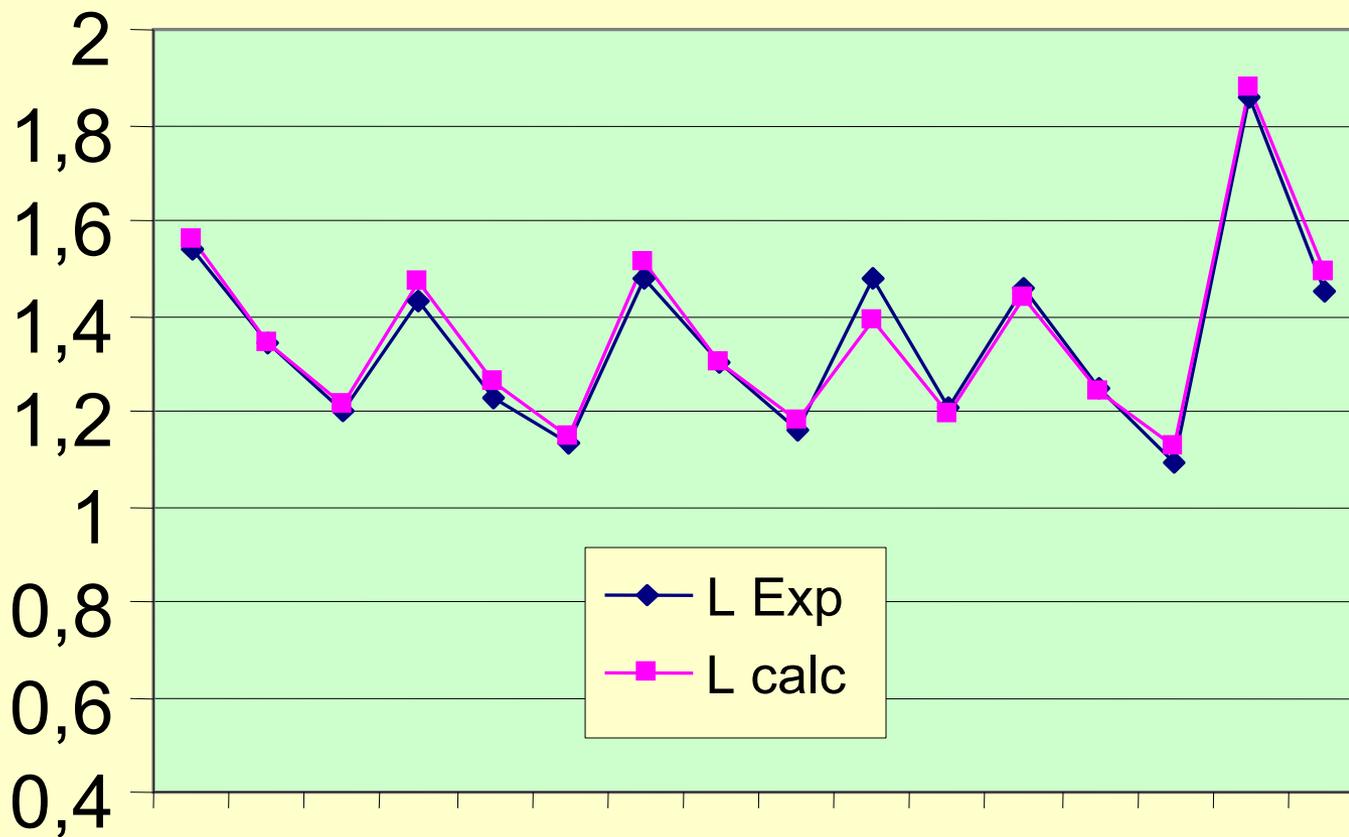
Liaison	L Exp	L Calc	Ecart(%)	global
H - Cl	1,28	1,28	0,00	0,81
H - Br	1,42	1,42	0,30	
C - Cl	1,77	1,78	0,62	
I - I	2,66	2,64	0,74	
Cl - Cl	1,99	2,00	0,75	
H - N	1,01	1,00	0,75	
C - S	1,81	1,82	0,76	
H - O	0,96	0,97	0,95	
Br - Br	2,29	2,31	1,05	
C - C	1,54	1,56	1,11	
H - I	1,61	1,59	1,20	
C - I	2,13	2,10	1,47	

# Comparaison des longueurs de quelques liaisons simples calculées (L) et expérimentales (L Exp)



<b>Longueurs des Liaisons Multiples (en Å)</b>				
Liaison	L Exp	L calc	Ecart(%)	Global
CC(simple)	1,54	1,56	1,30	1,87
CC(double)	1,34	1,34	0,12	
CC(triple)	1,20	1,22	1,40	
CO(simple)	1,43	1,47	2,80	
CO(double)	1,23	1,26	2,78	
CO(triple)	1,13	1,15	1,47	
CN(simple)	1,48	1,51	2,03	
CN(double)	1,3	1,30	0,11	
CN(triple)	1,16	1,18	1,53	
OO(simple)	1,48	1,39	6,08	
OO(double)	1,21	1,20	1,21	
NN(simple)	1,46	1,44	1,37	
NN(double)	1,25	1,24	0,93	
NN(triple)	1,09	1,12	3,05	
PS(double)	1,86	1,88	1,08	
SO(double)	1,45	1,49	2,76	

## Comparaison des longueurs de liaisons multiples calculées et expérimentales



## Conclusion

La géométrie des molécules peut se déduire assez simplement du schéma de Lewis moléculaire.

La méthode V.S.E.P.R (ou R.P.E.C.V) permet de prévoir la géométrie de base à partir du type moléculaire  $AX_nE_m$

On peut affiner ces prévisions en tenant compte des divers facteurs modifiant les angles entre liaisons.

La longueur des liaisons peut être estimée à partir des rayons de covalence des atomes.

**Il faut néanmoins se méfier des prévisions effectuées avec ce modèle simple.**

**Seule une détermination expérimentale fournira une description précise de la molécule réelle.**