

Chapitre 9

Géométrie des molécules

Dr. Pierre-Alexis GAUCHARD

Chapitre 9.

Géométrie des molécules

Théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) ou de Gillespie
répulsion des doublets d'électrons des couches de valence



- I. Théorie VSEPR : rappels
- II. Figures de répulsion
- III. Géométries
- IV. Polarité

I. Théorie VSEPR : rappels

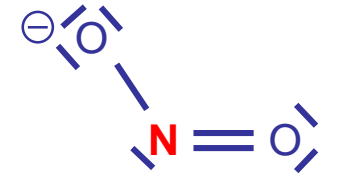
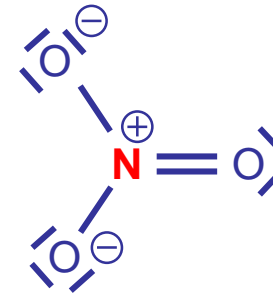
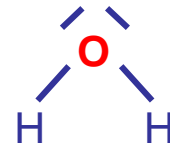
La géométrie d'une molécule autour d'un atome donné est celle pour laquelle les répulsions entre les doublets (liants ou non) seront minimales.

Formalisme AX_nE_p :

A : atome central considéré

n : nombre d'atomes liés à l'atome A

p : nombre de doublets non liant sur l'atome A



Les liaisons doubles ou triples sont considérés comme impliquant les mêmes répulsions que des liaisons simples.

II. Figures de répulsion

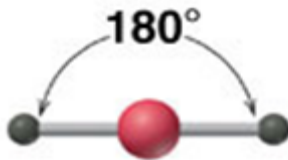
Ou géométrie globale de l'entité.

Elle est imposée par le nombre de directions prises par les doublets autour de l'atome A.

2 directions
($n+p = 2$)



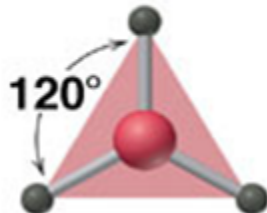
Linéaire



3 directions
($n+p = 3$)



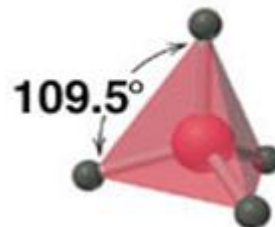
Trigonale (ou
triangle plan)



4 directions
($n+p = 4$)



Tétraédrique



5 directions
($n+p = 5$)



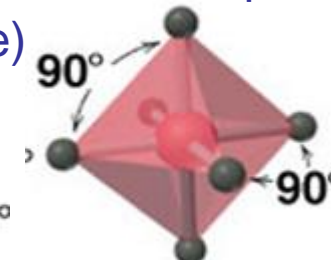
Bipyramide
trigonale (... à
base triangulaire)



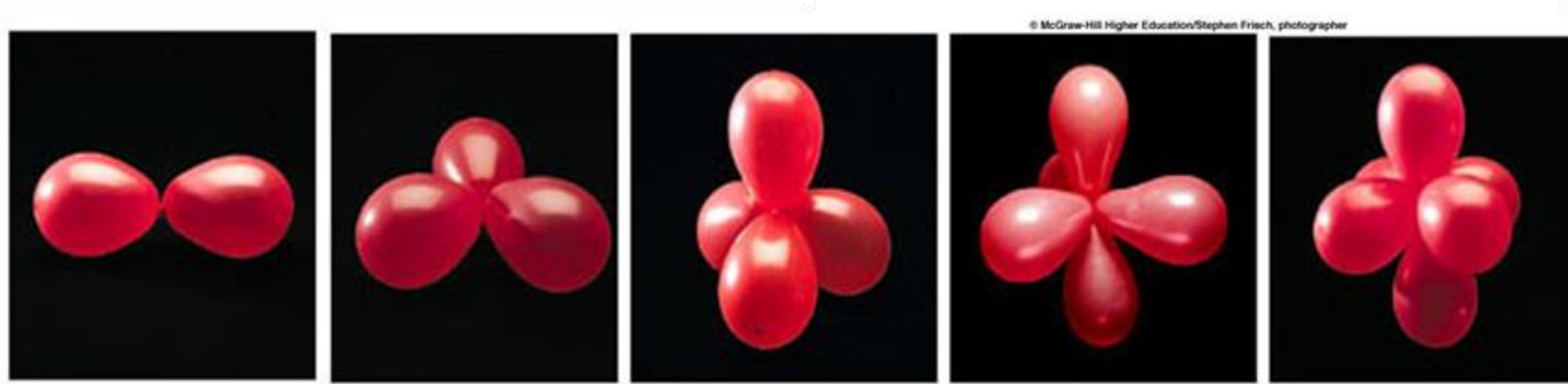
6 directions
($n+p = 6$)



Octaédrique



III) Géométries



I. Géométrie linéaire

II. Géométries issues du triangle plan

III. Géométries issues du tétraèdre

IV. Géométries issues de la bipyramide trigonale

V. Géométries issues de l'octaèdre

III.1) Géométrie linéaire

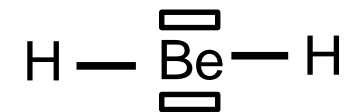
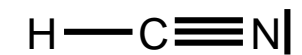
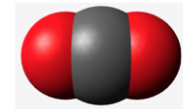
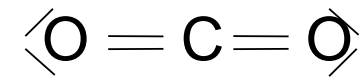
Figure de répulsion
linéaire ($n+p = 2$)



AX_2E_0 (ou AX_2)
Géométrie linéaire



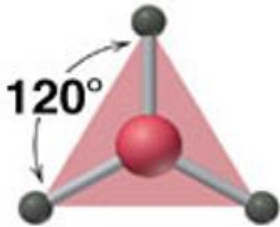
exemples



III.2) Géométries issues du triangle plan

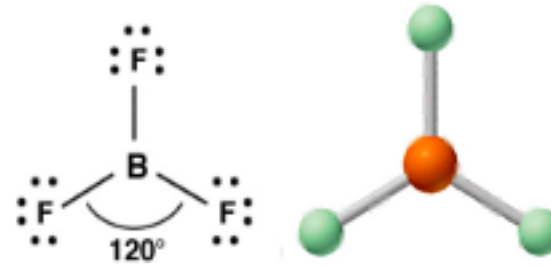


Figure de répulsion
trigonale ($n+p = 3$)

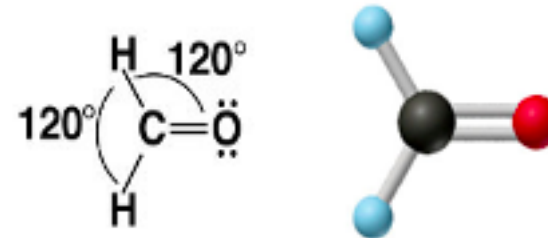


AX_3E_0 (ou AX_3)
Géométrie trigonale
 $\alpha = 120^\circ$

Fluorure de bore



Formaldéhyde (méthanal)



III.2) Géométries issues du triangle plan

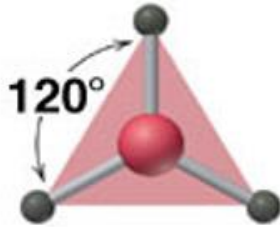
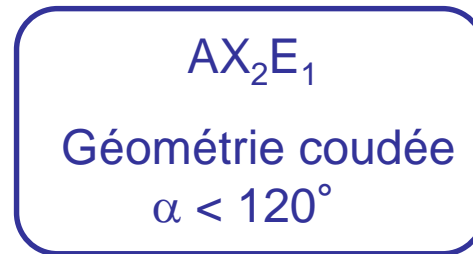
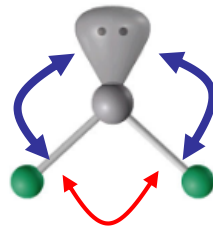
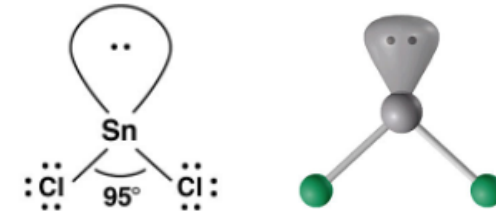


Figure de répulsion
trigonale ($n+p = 3$)



Chlorure d'étain



\longleftrightarrow répulsion forte

\longleftrightarrow répulsion moyenne

Un doublet non liant est plus volumineux qu'un doublet liant :
répulsion entre doublets liants < répulsion entre un doublet liant et un doublet non liant.

III.3) Géométries issues du tétraèdre

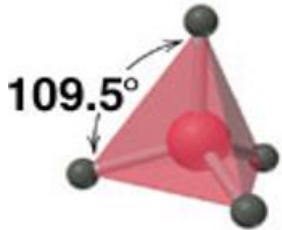
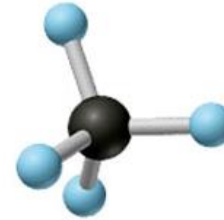
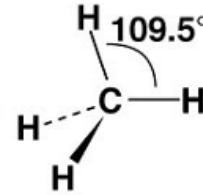


Figure de répulsion
tétraédrique ($n+p = 4$)

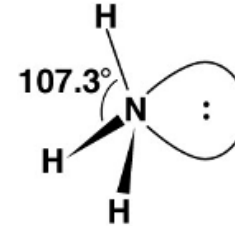
AX_4E_0 (ou AX_4)
Géométrie tétraédrique
 $\alpha = 109,5^\circ$

Méthane : CH_4



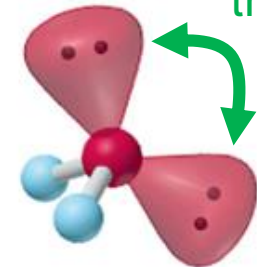
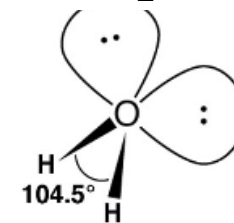
AX_3E_1
Géométrie pyramidale
(pyramide trigonale)
 $\alpha < 109,5^\circ$

Ammoniac : NH_3



AX_2E_2
Géométrie coudée
 $\alpha < 109,5^\circ$

Eau : H_2O



répulsion entre un doublet liant et un doublet non liant
< répulsion entre doublets non liants.

III.4) Géométries issues de la bipyramide trigonale

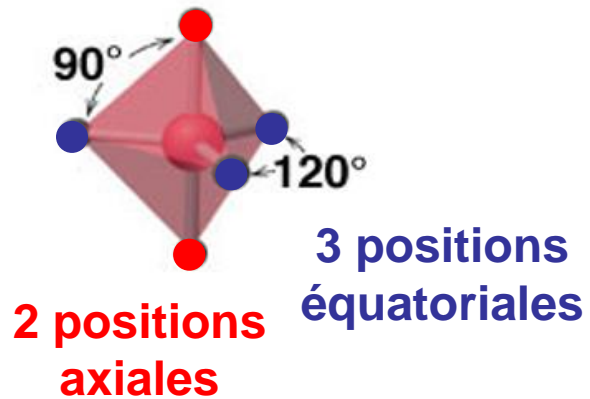
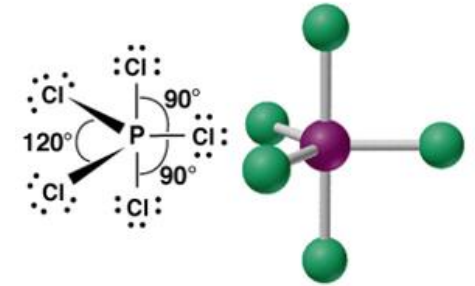


Figure de répulsion
bipyramide trigonale
($n+p = 5$)

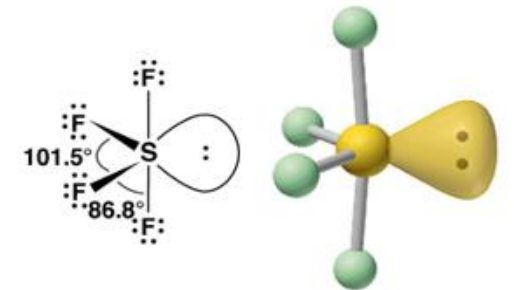
AX_5E_0 (ou AX_5)
Géométrie bipyramide
Trigonale
 $\alpha = 120^\circ$ et $\alpha = 90^\circ$

pentachlorure
de phosphore
 PCl_5



AX_4E_1
Géométrie « balançoire »
 $\alpha < 120^\circ$ et $\alpha \approx 90^\circ$

tétrafluorure
de soufre
 SF_4



III.4) Géométries issues de la bipyramide trigonale

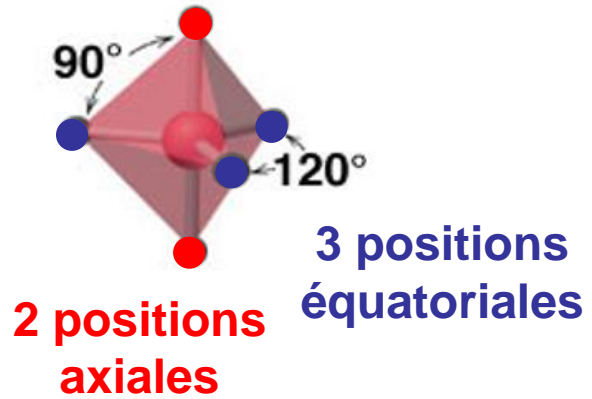
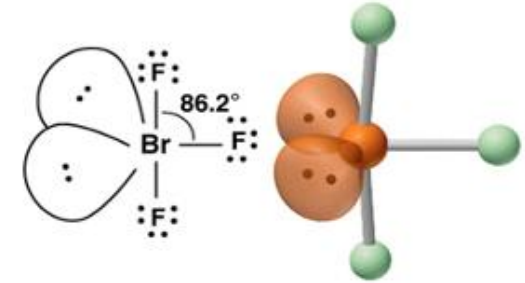


Figure de répulsion
bipyramide trigonale
($n+p = 5$)

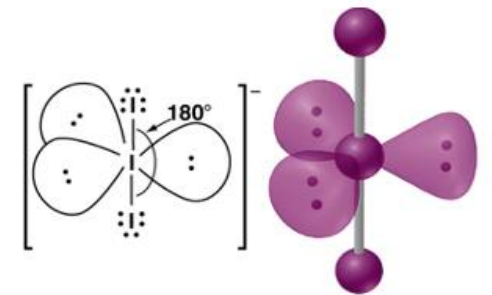
AX_3E_2
Géométrie « en T »
 $\alpha \approx 90^\circ$

trifluorure
de brome
 BrF_3



AX_2E_3
Géométrie linéaire
 $2\alpha = 180^\circ$

ion triiodure
 I_3^-



III.5) Géométries issues de l'octaèdre

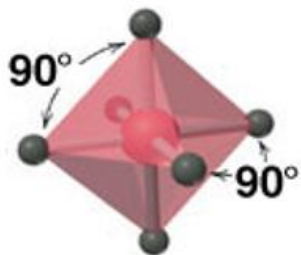
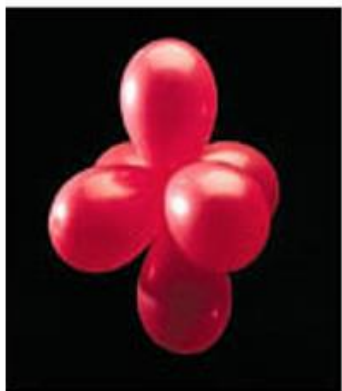
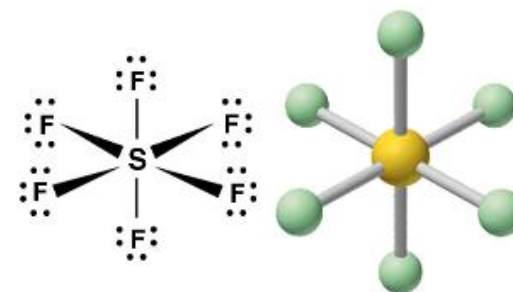


Figure de répulsion
octaédrique ($n+p = 6$)

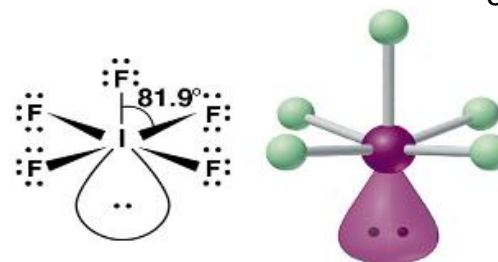
AX_6E_0 (ou AX_6)
Géométrie octaédrique
 $\alpha = 90^\circ$

Hexafluorure de soufre : SF_6



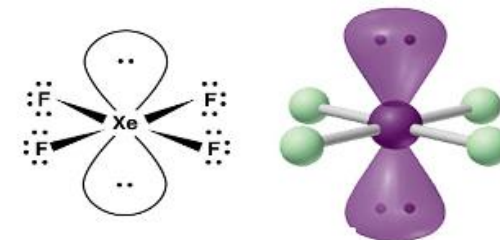
AX_5E_1
Géométrie pyramidale
à base carrée
 $\alpha < 90^\circ$

Pentafluorure d'iode : IF_5



AX_4E_2
Géométrie plan carré
 $\alpha = 90^\circ$

Tétrafluorure de xénon : XeF_4



IV) Moment dipolaire permanent d'une molécule

Le moment dipolaire d'une molécule est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison.

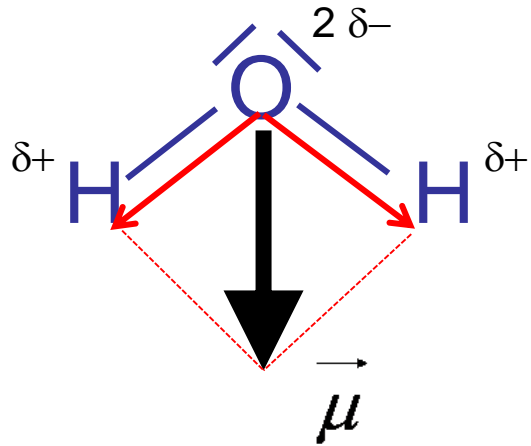
On distingue les molécules polaires des molécules apolaires.

IV.1) Exemple de calcul d'un moment dipolaire

IV.2) Approche uniquement géométrique

IV. 3) Polaire ou apolaire ?

IV.1) Exemple de calcul d'un moment dipolaire



Le moment dipolaire d'une molécule est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison.

On distingue les molécules polaires des molécules apolaires.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$$

$$\|\vec{\mu}\|^2 = \|\vec{\mu}_1\|^2 + \|\vec{\mu}_2\|^2 + 2 \cdot \vec{\mu}_1 \bullet \vec{\mu}_2$$

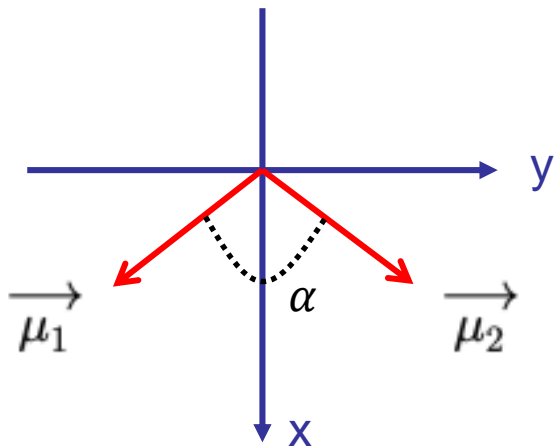
$$\|\vec{\mu}\|^2 = \|\vec{\mu}_1\|^2 + \|\vec{\mu}_2\|^2 + 2 \cdot \|\mu_1\| \cdot \|\mu_2\| \cdot \cos \alpha$$

Ou écrit plus simplement $\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \cdot \mu_1 \cdot \mu_2 \cdot \cos \alpha \leadsto$ on en déduit la norme μ

Autre calcul possible : par symétrie (car $\mu_1 = \mu_2 = \mu_{\text{OH}}$), les composantes des 2 vecteurs se compensent sur l'axe Oy et s'ajoutent sur l'axe Ox

Sur Ox : $\mu = \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot \mu_{\text{OH}} \cdot \cos(\alpha/2)$

De $\mu_{\text{OH}} = 1,51 \text{ D}$ ($\ell_{\text{OH}} = 96 \text{ pm}$ et $\delta = 0,33$) et $\alpha = 104,5^\circ$ on tire $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85 \text{ D}$

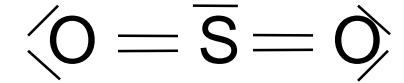
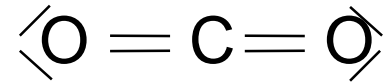


Les 2 expressions sont purement équivalentes car « $\cos \alpha = 2 \cdot \cos^2(\alpha/2) - 1$ »

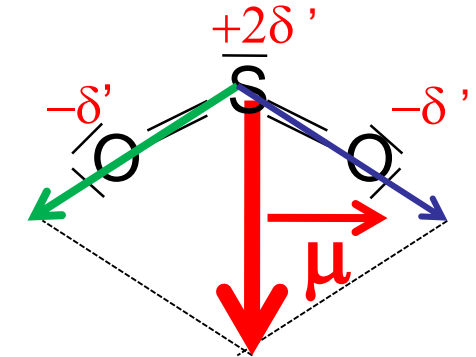
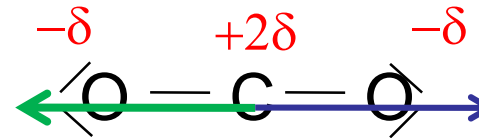
IV.2) Approche uniquement géométrique

Exemples : CO₂ et SO₂.

Formule de Lewis sans se soucier de la géométrie



Formule de Lewis prenant en compte la géométrie (CO₂ est de type AX₂E₀, SO₂ de type AX₂E₁)



Polarité des liaisons

Résultante vectorielle...

Résultante nulle
CO₂ apolaire

Résultante non nulle
SO₂ polaire

Étude de la polarité :

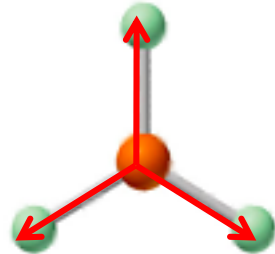
- Existence ou non de liaisons polarisées?
- Si oui, y-a-t-il un vecteur de polarisation résultant? **Nécessité de connaître la géométrie de l'édifice.**

IV.3) Polaire ou apolaire

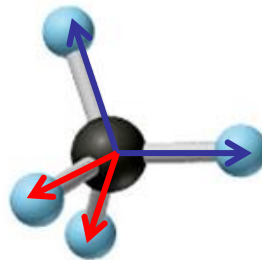
Cas AX_nE_0 : la résultante est nécessairement nulle **si tous les atomes extérieurs sont les mêmes**



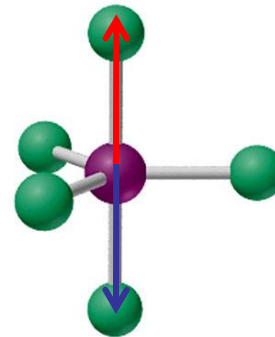
Résultante nulle



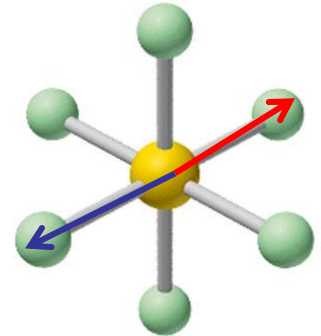
Résultante nulle



Résultante nulle



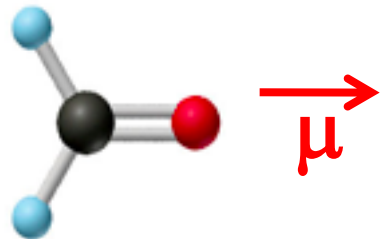
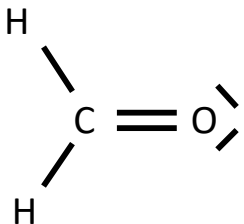
Résultante nulle



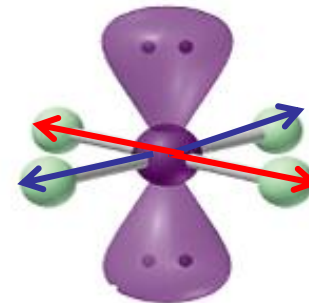
Résultante nulle

Pas de généralisation abusive (cf. contre-exemples ci-dessous) :

- Toute géométrie AX_nE_0 ne correspond pas forcément à une molécule apolaire (cas d'atomes extérieurs différents)
- La présence d'un ou plusieurs doublets non liants n'indique pas que la molécule soit nécessairement polaire



XeF_4



Résultante nulle

L'essentiel

Savoir retrouver les différentes géométries.

Savoir interpréter l'évolution des angles par rapport aux géométries régulières.

Savoir déterminer si une molécule est polaire ou non.

Savoir calculer un moment dipolaire

EXERCICES

Exercices

Données. Nombre d'électrons de valence : $N_V(\text{P}) = 5$, $N_V(\text{S}) = 6$, $N_V(\text{Cl}) = 7$

Exercice 1. Préciser la géométrie et discuter sur caractère polaire ou apolaire des molécules $\underline{\text{P}}\text{F}_5$, $\underline{\text{S}}\text{O}_2$, $\underline{\text{S}}\text{O}_3$ et $\underline{\text{S}}\text{F}_6$ sont-elles polaires (atome central souligné, cf. éventuellement exercices chapitre 7 pour leur représentation de Lewis)

Exercice 2. Indiquer les géométries autour de l'atome de carbone central et préciser si les molécules suivantes possèdent un moment dipolaire permanent :
tétrachlorure de carbone CCl_4 ; chloroforme HCCl_3 , dichlorométhane H_2CCl_2

Exercice 3.

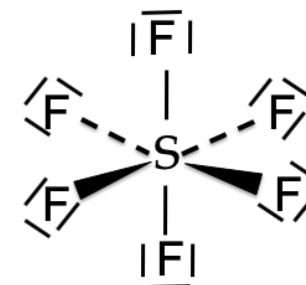
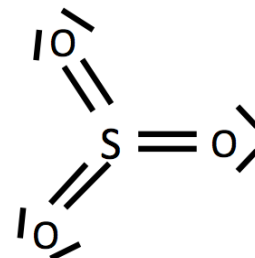
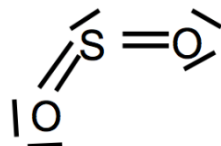
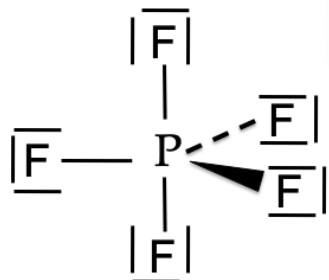
Commenter l'évolution des températures d'ébullition des composés hydrogénés des éléments de la colonne 15 (N, ^{15}P , ^{33}As , ^{51}Sb): NH_3 (-33°C), PH_3 (-88°C), AsH_3 (-62°C), SbH_3 (-18°C). On précise que H, P, As et Sb ont des électronégativités similaires ($\chi \approx 2,0 - 2,2$)

Exercice 4. Calculer la valeur du moment dipolaire de la liaison soufre oxygène dans le dioxyde de soufre SO_2 . En déduire la valeur du pourcentage de caractère ionique δ de cette liaison.

Données : moment dipolaire de SO_2 : $\mu_{\text{SO}_2} = 1,63 \text{ D}$; angle de liaison (OSO) $\alpha = 119^\circ$; longueur de liaison $\ell_{\text{SO}} = 145 \text{ pm}$; charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$

Exercices (correction)

Exercice 1.



PCl_5 : AX_5E_0 , géométrie bipyramide trigonale, molécule apolaire (*)

SO_2 : AX_2E_1 , géométrie coudée, molécule polaire.

SO_3 : AX_3E_0 , géométrie trigonale (triangle plan), molécule apolaire (*)

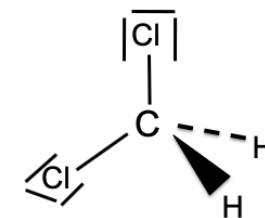
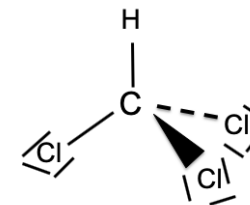
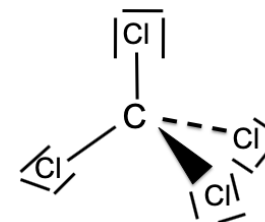
SF_6 : AX_6E_0 , géométrie octaédrique, molécule apolaire (*)

(*) pas de vecteur resultant malgré des liaisons polarisées

Exercice 2. A chaque fois la géométrie est la même : AX_4E_0 , géométrie tétraédrique.

Les liaisons C—Cl sont polarisées ($\Delta\chi \geq 0,5$) mais pas les liaisons C—H.

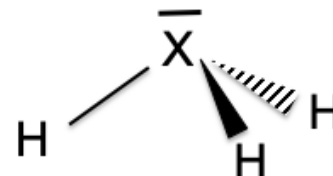
Aussi le vecteur resultant est nul dans CCl_4 (molécule apolaire) mais la somme des 3 moments dipolaires des liaisons dans HCCl_3 ou la somme de deux moments dipolaires des liaisons dans H_2CCl_2 ne donne pas le vecteur nul. HCCl_3 et H_2CCl_2 sont polaires.



Exercices (correction)

Exercice 3.

En notant X l'atome central, la représentation de Lewis de chacun des ces composés hydrogénés est :



Hormis dans NH_3 , les liaisons $\text{X}-\text{H}$ ne sont pas polarisées (électronégativités similaires) donc PH_3 , AsH_3 et SbH_3 ne sont pas polaires.

Par contre l'atome central est de plus en plus gros ($\rho(\text{P}) < \rho(\text{As}) < \rho(\text{Sb})$) car on descend dans la colonne (cf. la précision que ce sont des éléments d'une même colonne + la donnée des numéros atomiques).

~ la taille de XH_3 augmente lorsque l'on passe de PH_3 à AsH_3 puis à SbH_3

~ la polarisabilité de XH_3 augmente lorsque l'on passe de PH_3 à AsH_3 puis à SbH_3

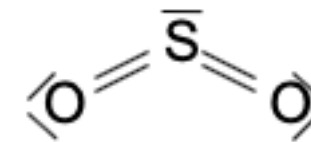
~ les interactions de Van der Waals augmentent ce qui justifie donc que

$$T_{\text{éb}}(\text{SbH}_3) > T_{\text{éb}}(\text{AsH}_3) > T_{\text{éb}}(\text{PH}_3)$$

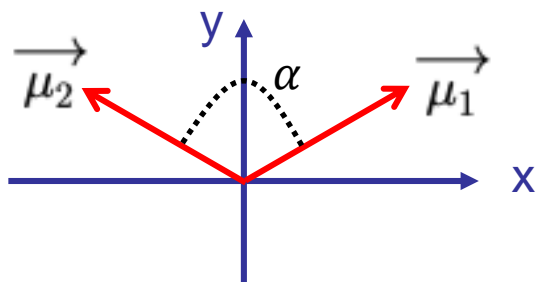
NH_3 étant une plus petite molécule, on pourrait s'attendre à ce que $T_{\text{éb}}(\text{NH}_3) < T_{\text{éb}}(\text{PH}_3)$ mais la possibilité de formation de liaisons H entre molécules de NH_3 confère à l'ammoniac une température d'ébullition remarquablement élevée. Ce cas est identique au cas de H_2O comparée aux molécules de SO_2 , SeO_2 et TeO_2 .

Exercices (correction)

Exercice 4. SO_2 : molécule coudée. Même si l'angle n'est pas le même (géométries AX_2E_1 pour SO_2 et AX_2E_2 pour l'eau), le calcul est exactement le même que celui développé au paragraphe IV.2)



moment dipolaire de SO_2 : $\mu_{\text{SO}_2} = 1,63 \text{ D}$; angle de liaison (OSO) $\alpha = 119^\circ$; longueur de liaison $\ell_{\text{SO}} = 145 \text{ pm}$; charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$



Vecteurs orientés des oxygènes (δ^-) vers le soufre (δ^+)

En projection sur l'axe Oy (possible par symétrie (car $\mu_1 = \mu_2 = \mu_{\text{SO}}$), a

$$\mu = \mu_{\text{SO}_2} = 2 \cdot \mu_{\text{SO}} \cdot \cos(\alpha/2) \quad \text{d'où} \quad \mu_{\text{SO}} = \mu_{\text{SO}_2} / (2 \cdot \cos(\alpha/2))$$

Avec une calculatrice, on obtient $\mu_{\text{SO}} = 1,61 \text{ D}$ (soit $\mu_{\text{SO}} = 1,61 \text{ D} \approx \mu_{\text{SO}_2}$), cohérent puisque $\cos(119^\circ/2) \approx \cos(60^\circ)$ et $\cos(60^\circ) = 0,5$

$$\delta = \mu_{\text{SO}} / (e \cdot \ell_{\text{OH}}) \quad \text{En exprimant } \mu_{\text{SO}} \text{ en Cm } (\mu_{\text{SO}} = 5,36 \cdot 10^{-30} \text{ Cm})$$

et ℓ_{OH} en m ($\ell_{\text{OH}} = 145 \cdot 10^{-12} \text{ m}$), on trouve $\delta = 0,23$ soit 23%

Remarque : on trouve un pourcentage ionique élevé, cohérent avec la grande électronégativité de l'oxygène (on peut comparer par exemple aux valeurs obtenues pour OH dans l'eau (33%) et NH (27%) dans NH_3 (cf. exos Ch.5))

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.