

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

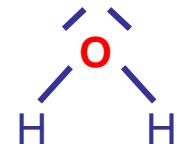
La géométrie d'une molécule autour d'un atome donné est celle pour laquelle les répulsions entre les doublets (liants ou non) seront minimales.

Formalisme  $AX_nE_p$  :

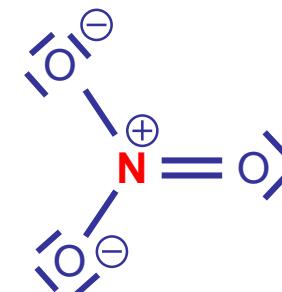
A : atome central considéré

n : nombre d'atomes liés à l'atome A

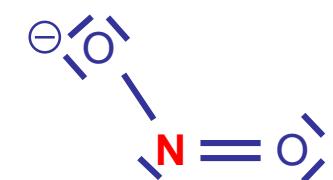
p : nombre de doublets non liant sur l'atome A



$AX_2E_2$



$AX_3E_0$  ou  $AX_3$



$AX_2E_1$

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

## II. Figures de répulsion

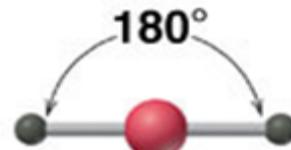
Ou géométrie globale de l'entité.

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

2 directions  
( $n+p = 2$ )



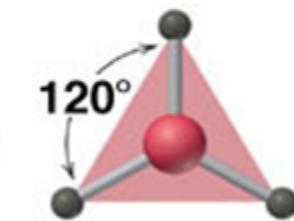
Linéaire



3 directions  
( $n+p = 3$ )



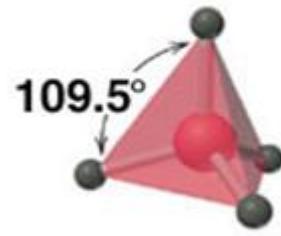
Trigonale (ou  
triangle plan)



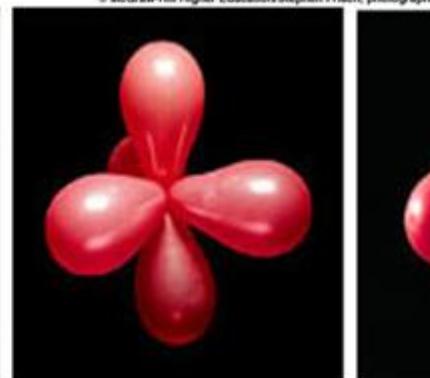
4 directions  
( $n+p = 4$ )



Tétraédrique



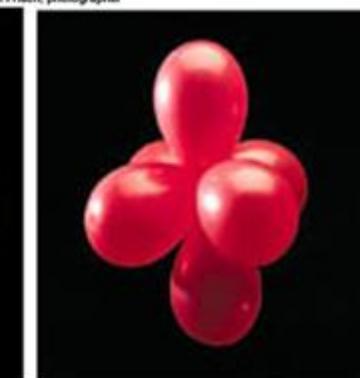
5 directions  
( $n+p = 5$ )



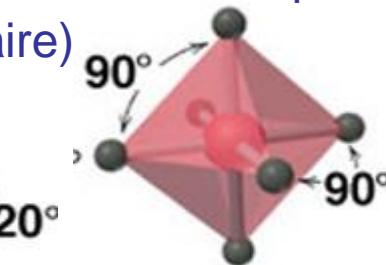
Bipyramide  
trigonale (... à  
base triangulaire)



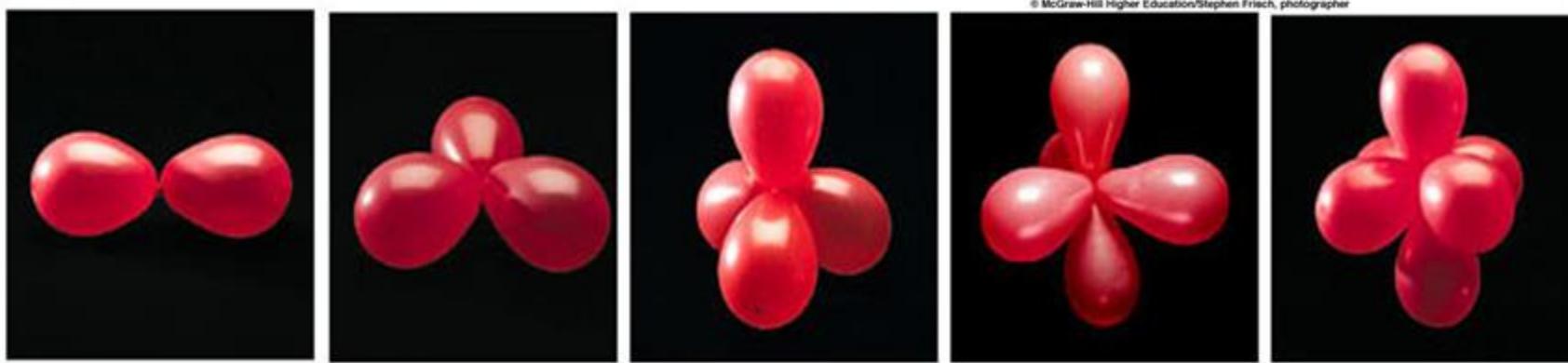
6 directions  
( $n+p = 6$ )



Octaèdrique



### 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

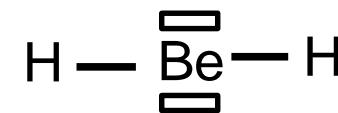
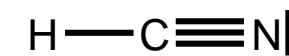
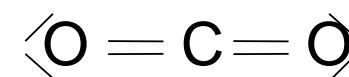
Figure de répulsion linéaire ( $n+p = 2$ )



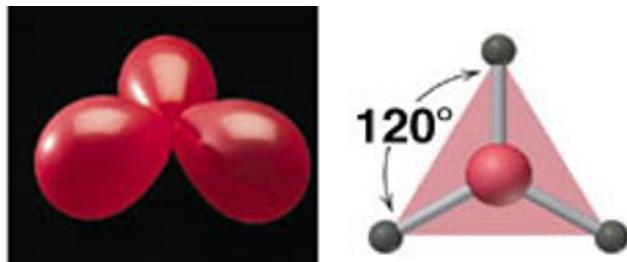
$AX_2E_0$  (ou  $AX_2$ )  
Géométrie linéaire



exemples

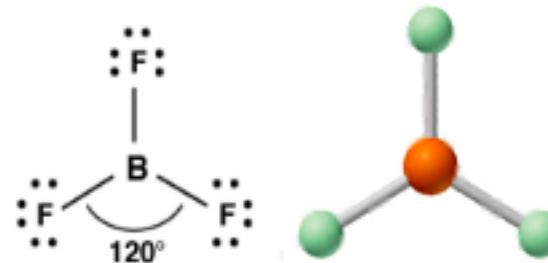


## III.2) Géométries issues du triangle plan

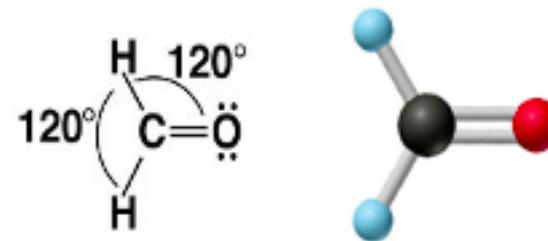


$AX_3E_0$  (ou  $AX_3$ )  
Géométrie trigonale  
 $\alpha = 120^\circ$

Fluorure de bore



Formaldéhyde (méthanal)



### III.2) Géométries issues du triangle plan

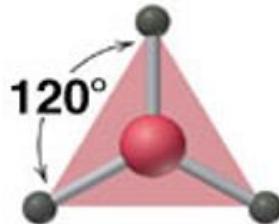
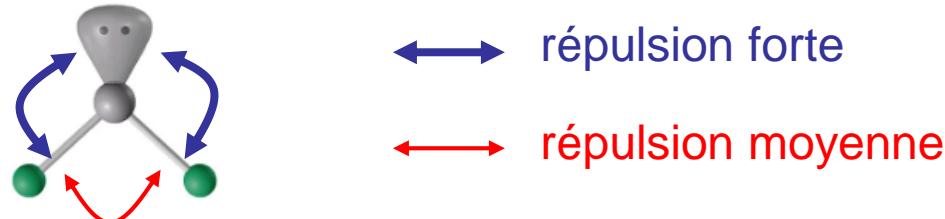
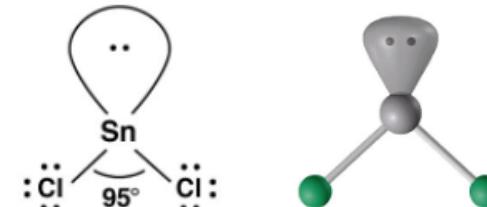


Figure de répulsion trigonale ( $n+p = 3$ )

$AX_2E_1$   
Géométrie coudée  
 $\alpha < 120^\circ$

Chlorure d'étain



↔ répulsion forte  
↔ 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

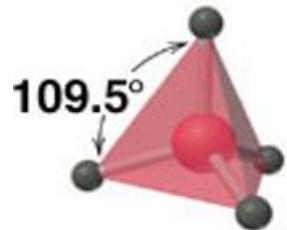
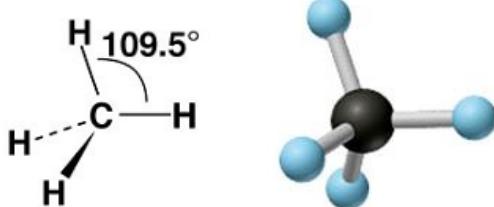


Figure de répulsion tétraédrique ( $n+p = 4$ )

$AX_4E_0$  (ou  $AX_4$ )

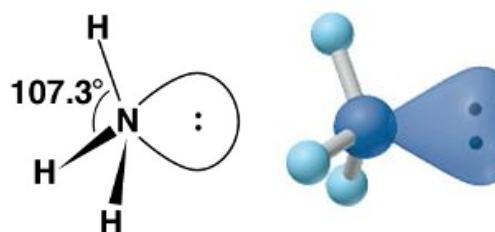
Géométrie tétraédrique  
 $\alpha = 109,5^\circ$

Méthane :  $CH_4$



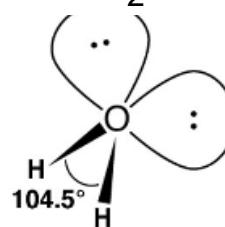
$AX_3E_1$   
Géométrie pyramidale (pyramide trigonale)  
 $\alpha < 109,5^\circ$

Ammoniac :  $NH_3$



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

Eau :  $H_2O$



répulsion très forte

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

## III.4) Géométries issues de la bipyramide trigonale

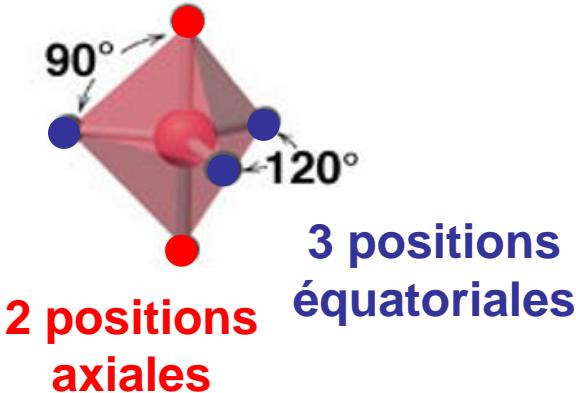
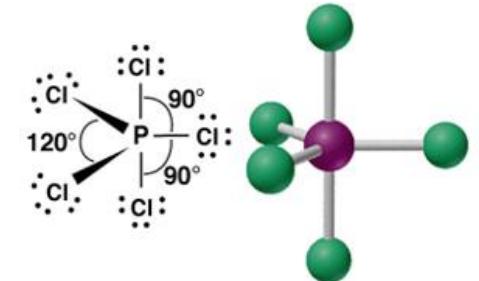


Figure de répulsion  
bipyramide trigonale  
(n+p = 5)

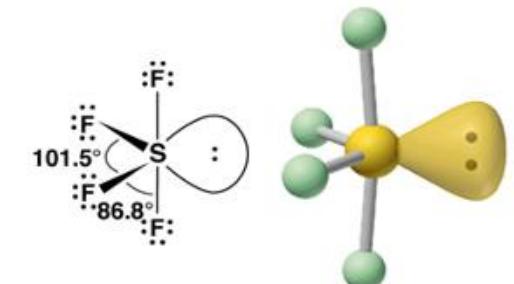
$AX_5E_0$  (ou  $AX_5$ )  
Géométrie bipyramide  
Trigonale  
 $\alpha = 120^\circ$  et  $\alpha = 90^\circ$

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

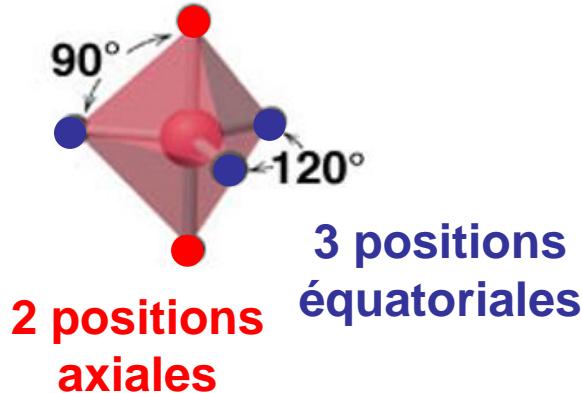
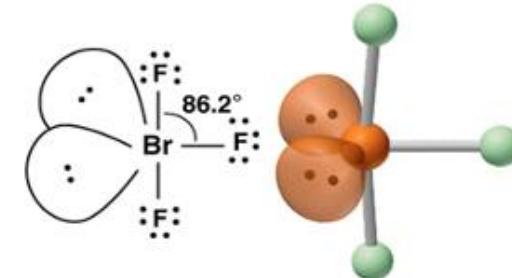


Figure de répulsion  
bipyramide trigonale  
( $n+p = 5$ )

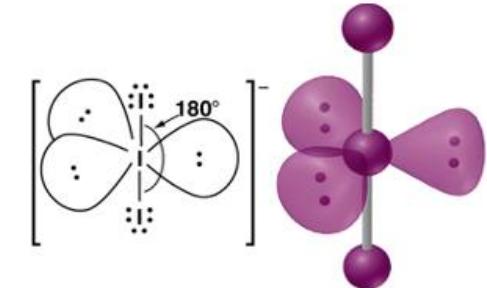
$AX_3E_2$   
Géométrie « en T »  
 $\alpha \approx 90^\circ$

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

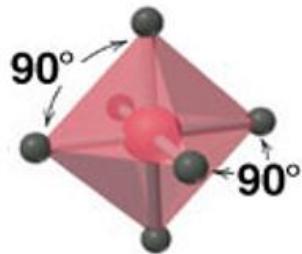
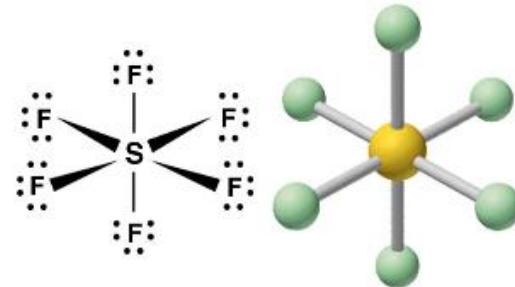


Figure de répulsion  
octaédrique ( $n+p = 6$ )

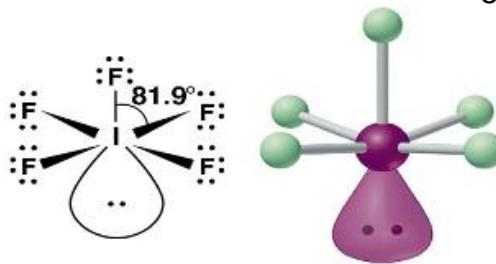
$AX_6E_0$  (ou  $AX_6$ )  
Géométrie octaédrique  
 $\alpha = 90^\circ$

Hexafluorure de soufre :  $SF_6$



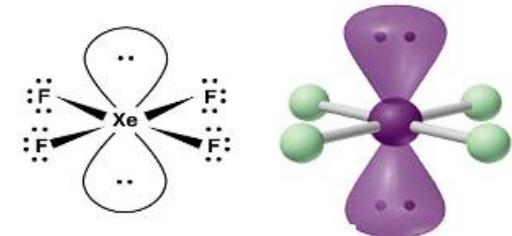
$AX_5E_1$   
Géométrie pyramidale  
à base carrée  
 $\alpha < 90^\circ$

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.

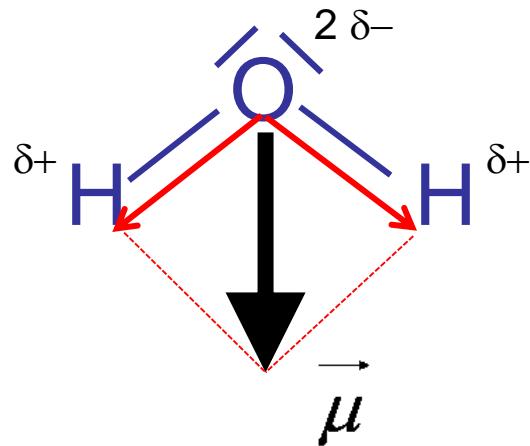
On distingue les molécules polaires des molécules apolaires.

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

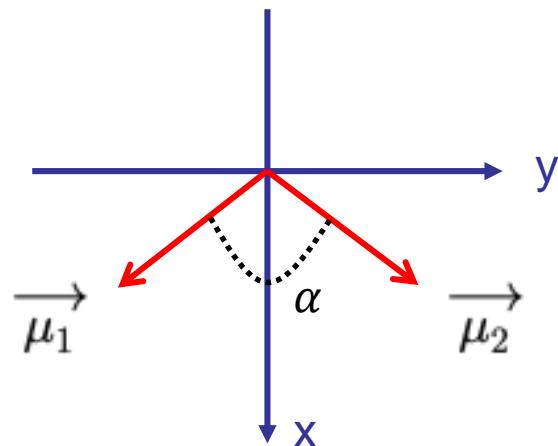


Le moment dipolaire d'une molécule est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison.  
On distingue les molécules polaires des molécules apolaires.

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

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

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  $\mu$



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

Sur Ox :  $\mu = \mu_{H_2O} = 2 \cdot \mu_{OH} \cdot \cos(\alpha/2)$

De  $\mu_{OH} = 1,51$  D ( $\ell_{OH} = 96$  pm et  $\delta = 0,33$ ) et  $\alpha = 104,5^\circ$  on tire  $\mu_{H_2O} = 1,85$  D

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

## IV.2) Approche uniquement géométrique

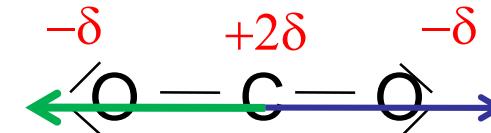
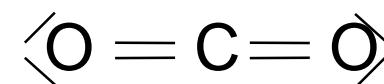
Exemples :  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_2$ .

Formule de Lewis sans se soucier de la géométrie

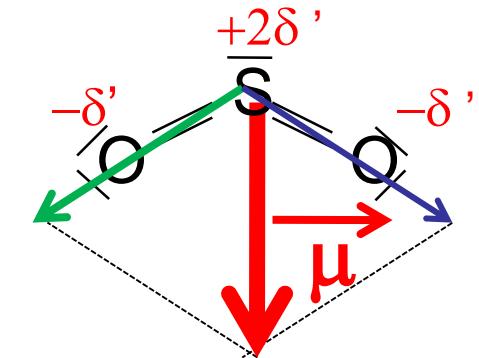
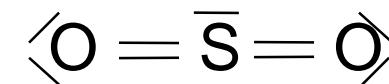
Formule de Lewis prenant en compte la géométrie ( $\text{CO}_2$  est de type  $\text{AX}_2\text{E}_0$ ,  $\text{SO}_2$  de type  $\text{AX}_2\text{E}_1$ )

Polarité des liaisons

Résultante vectorielle...



Résultante nulle  
 $\text{CO}_2$  apolaire



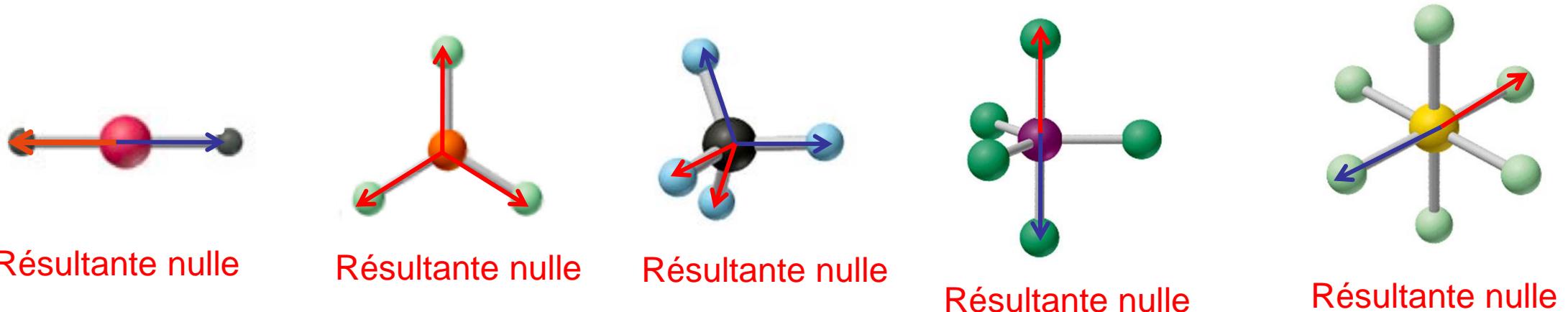
Résultante non nulle  
 $\text{SO}_2$  polaire

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.

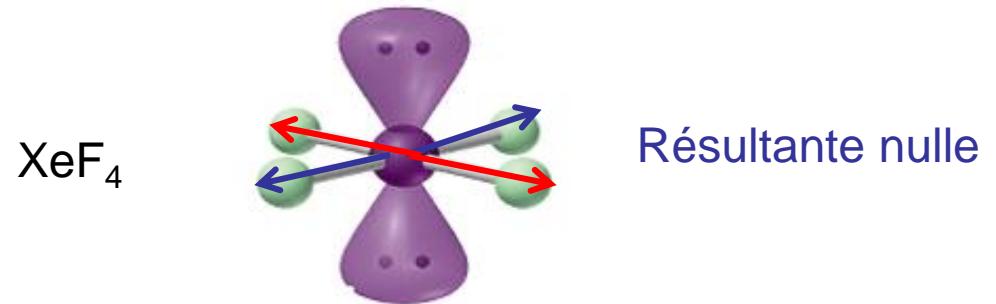
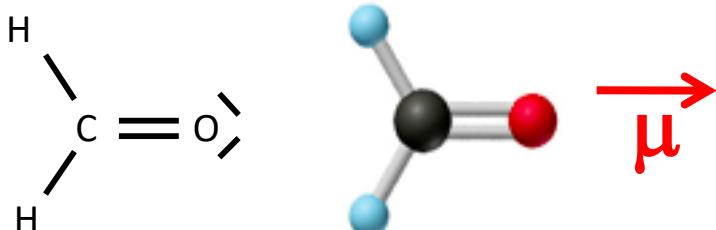
## IV.3) Polaire ou apolaire

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



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



# 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 :  $N_V(P) = 5$ ,  $N_V(S) = 6$ ,  $N_V(Cl) = 7$

**Exercice 1.** Préciser la géométrie et discuter sur caractère polaire ou apolaire des molécules  $\underline{P}F_5$ ,  $\underline{S}O_2$ ,  $\underline{S}O_3$  et  $\underline{S}F_6$  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.**

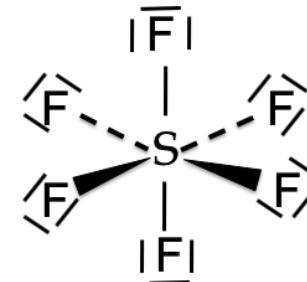
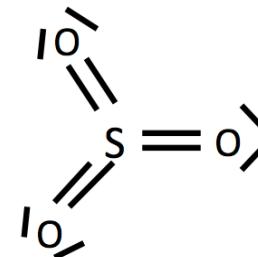
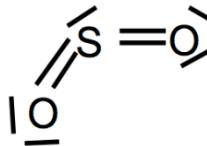
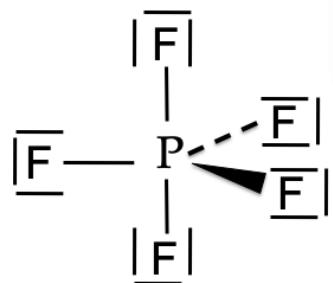
Commenter l'évolution des températures d'ébullition des composés hydrogénés des éléments de la colonne 15 ( $N$ ,  $^{15}P$ ,  $^{33}As$ ,  $^{51}Sb$ ):  $NH_3$  ( $-33^\circ C$ ),  $PH_3$  ( $-88^\circ C$ ),  $AsH_3$  ( $-62^\circ C$ ),  $SbH_3$  ( $-18^\circ C$ ). On précise que  $H$ ,  $P$ ,  $As$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

**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  $\delta$  de cette liaison.

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

# Exercices (correction)

## Exercice 1.



$\text{PCl}_5$  :  $\text{AX}_5\text{E}_0$ , géométrie bipyramide trigonale, molécule apolaire (\*)

$\text{SO}_2$  :  $\text{AX}_2\text{E}_1$ , géométrie coudée, molécule polaire.

$\text{SO}_3$  :  $\text{AX}_3\text{E}_0$ , géométrie trigonale (triangle plan), molécule apolaire (\*)

$\text{SF}_6$  :  $\text{AX}_6\text{E}_0$ , géométrie octaédrique, molécule apolaire (\*)

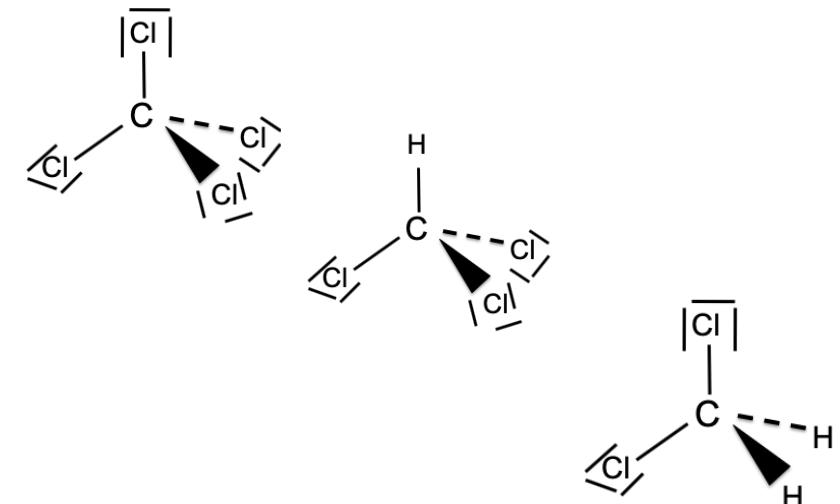
(\*) pas de vecteur résultant malgré des liaisons polarisées

## Exercice 2. A chaque fois la géométrie est la même : $\text{AX}_4\text{E}_0$ ,

géométrie tétraédrique.

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

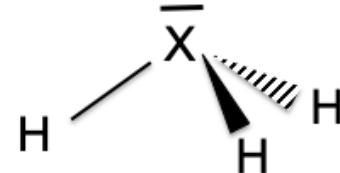
Aussi le vecteur résultant est nul dans  $\text{CCl}_4$  (molécule apolaire) mais la somme des 3 moments dipolaires des liaisons dans  $\text{HCCl}_3$  ou la somme de deux moments dipolaires des liaisons dans  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  ne donne pas le vecteur nul.  $\text{HCCl}_3$  et  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  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  $\text{NH}_3$ , les liaisons X—H ne sont pas polarisées (électronégativités similaires) donc  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  et  $\text{SbH}_3$  ne sont pas polaires.

Par contre l'atome central est de plus en plus gros ( $\rho$  (P) <  $\rho$  (As) <  $\rho$  (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  $\text{XH}_3$  augmente lorsque l'on passe de  $\text{PH}_3$  à  $\text{AsH}_3$  puis à  $\text{SbH}_3$
- ~ la polarisabilité de  $\text{XH}_3$  augmente lorsque l'on passe de  $\text{PH}_3$  à  $\text{AsH}_3$  puis à  $\text{SbH}_3$
- ~ les interactions de Van der Waals augmentent ce qui justifie donc que

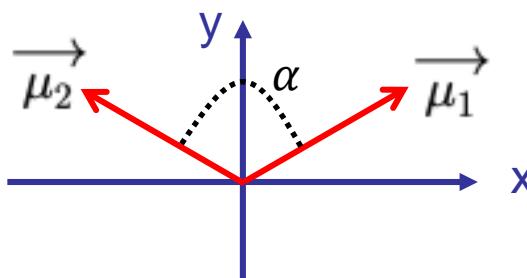
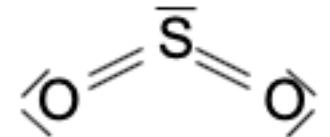
$$T_{\text{éb}} (\text{SbH}_3) > T_{\text{éb}} (\text{AsH}_3) > T_{\text{éb}} (\text{PH}_3)$$

$\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  confère à l'ammoniac une température d'ébullition remarquablement élevée. Ce cas est identique au cas de  $\text{H}_2\text{O}$  comparée aux molécules de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$  et  $\text{TeO}_2$ .

# Exercices (correction)

**Exercice 4.**  $\text{SO}_2$  : molécule coudée. Même si l'angle n'est pas le même (géométries  $\text{AX}_2\text{E}_1$  pour  $\text{SO}_2$  et  $\text{AX}_2\text{E}_2$  pour l'eau), le calcul est exactement le même que celui développé au paragraphe IV.2)

moment dipolaire de  $\text{SO}_2$  :  $\mu_{\text{SO}_2} = 1,63 \text{ D}$  ; angle de liaison (OSO)  $\alpha = 1119^\circ$  ; 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 ( $\delta^-$ ) vers le soufre ( $\delta^+$ )

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  $\cos(60^\circ) = 0,5$

$$\delta = \mu_{\text{SO}} / (e \cdot \ell_{\text{OH}}) \quad \text{En exprimant } \mu_{\text{SO}} \text{ en Cm } (\mu_{\text{SO}} = 5,36 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}) \text{ et } \ell_{\text{OH}} \text{ en m } (\ell_{\text{OH}} = 145 \cdot 10^{-12} \text{ m}), \text{ on trouve } \delta = 0,23 \text{ soit } 23\%$$

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  $\text{NH}_3$  (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.