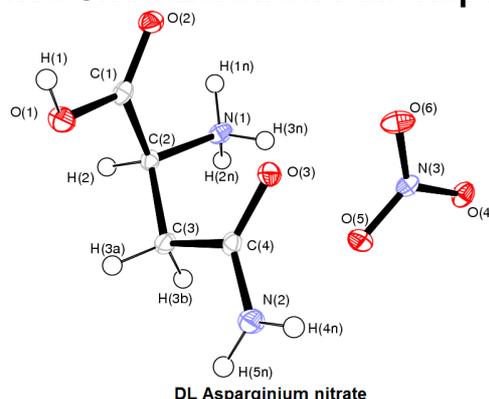
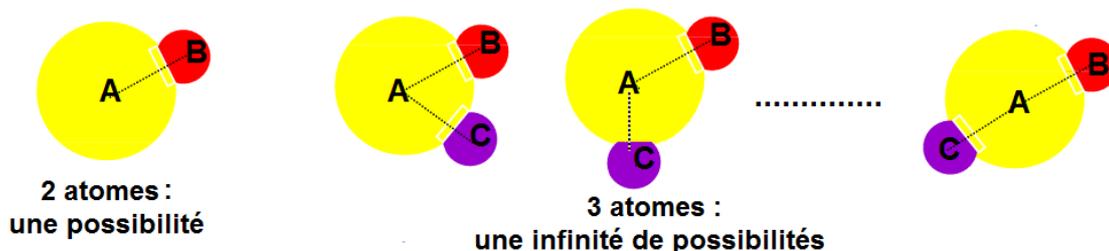


Géométrie des molécules Méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)



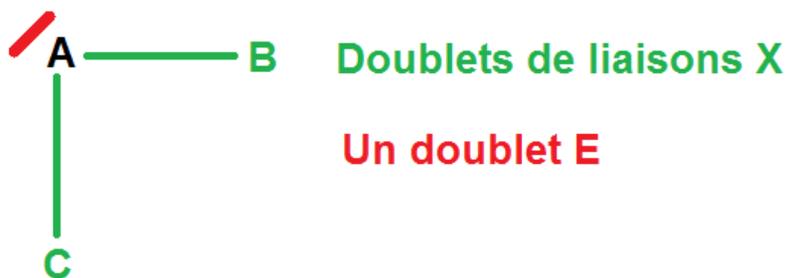
Les molécules possèdent une certaine forme géométrique. Les liaisons autour de l'atome central ont une certaine orientation qui va donner une forme particulière à la molécule. L'objet de ce papier va être la prévision à priori de la forme d'une molécule. Le problème ne se pose que pour les molécules comportant au moins trois atomes, en effet les molécules diatomiques seront forcément linéaires puisque deux points ne peuvent être qu'alignés. A partir de trois atomes on va pouvoir obtenir plusieurs géométries différentes selon les angles que feront les liaisons entre elles.



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

La VSEPR ou « *RPECV en français (Répulsion des paires électroniques de la couche de valence)* » est une méthode mise au point par « Gillespie » qui permet de prévoir très simplement la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de Lewis moléculaire.

La forme de ces molécules (ou ions) est déterminée par les répulsions des volumes électroniques formés par les doublets électroniques (paires d'électrons) situés dans la couche de valence de l'atome central. Les doublets électroniques proviennent des électrons de valence de l'atome central et des électrons fournis à la liaison covalente par les ligands (atomes liés).

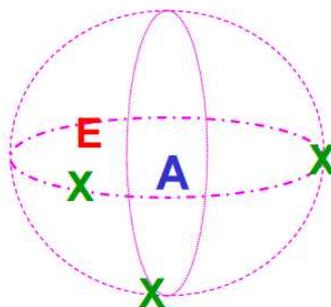


La liaison covalente est considérée comme un volume électronique :

- 1 liaison simple un volume électronique
- 1 liaison double deux volumes électroniques
- 1 liaison triple trois volumes électroniques

L'atome central (A) est donc entouré par m volumes électroniques liants (X) et n volumes électroniques antiliants (E). L'édifice formé s'écrit alors AX_mE_n et sa représentation dépend des valeurs de m et n .

Ces doublets électriquement chargés vont se repousser au maximum et vont se placer le plus loin possible les uns des autres suivant une sphère centrée sur l'atome A.

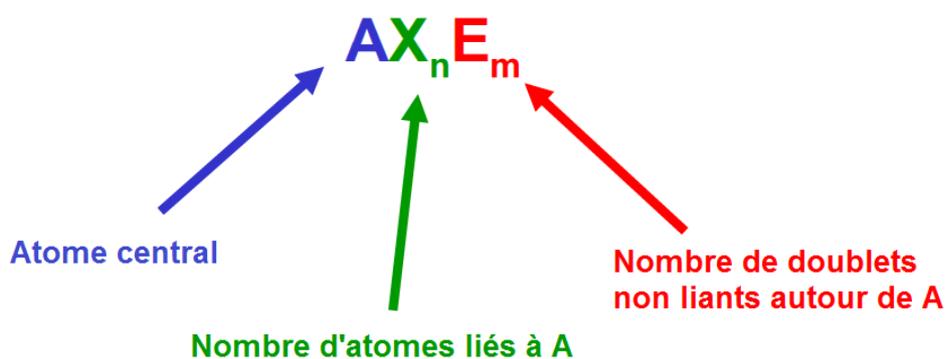


Modèle moléculaire	Nombre de Volumes électroniques	Description de la géométrie			
AX_2	2 volumes	Linéaire	180°		
AX_3	3 volumes	Trigonale	120°		
AX_4	4 volumes	tétraédrique	109.28°		

AX_5	5 volumes	Bipyramide trigonale	$2 \times 90^\circ$ $3 \times 120^\circ$		
AX_6	6 volumes	Octaédrique	90°		

QUELQUES EXEMPLES DE GEOMETRIE :

- Dans la méthode VSEPR la géométrie est déterminée uniquement par les doublets électroniques autour de l'atome central. **Les doublets libres des atomes liés à cet atome ne sont pas pris en compte.**
- Le modèle moléculaire AX_nE_m peut être déterminé par la représentation de Lewis de la molécule ou par le décompte des volumes électroniques (VE).
- Les liaisons multiples (double ou triple) n'interviennent donc pas dans le modèle moléculaire, elles sont considérées comme des liaisons simples. **Ce n'est donc pas le nombre de doublets de liaisons qui compte mais le nombre d'atomes liés à l'atome central.**



➤ **ARRANGEMENT LINEAIRE**

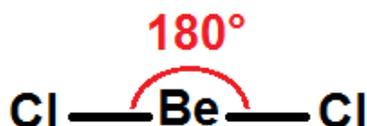


Calcul du VE :

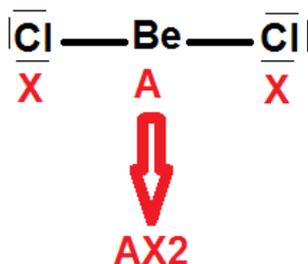
$$\frac{\text{Nombre d'électrons de valence} + \text{nombre de liaisons}}{2}$$

$$NVE = \frac{2 + 2}{2}$$

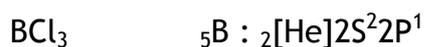
Donc structure du type AX₂ → géométrie linéaire (angle 180°)



Par la représentation de Lewis de la molécule On peut déduire directement qu'on a une structure de type AX₂ et donc une géométrie linéaire :

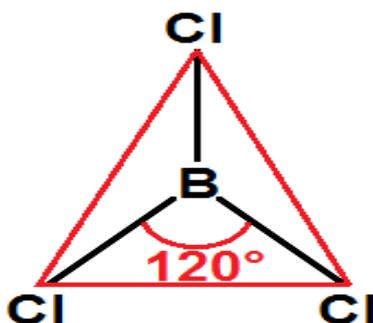


➤ ARRANGEMENT TRIANGULAIRE :

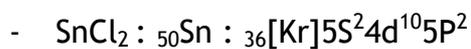
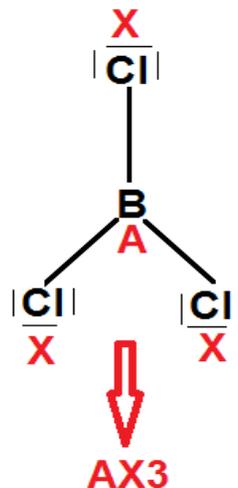


$$NVE = \frac{3 + 3}{2}$$

Donc structure du type AX₃ → géométrie triangulaire (angles 120°)



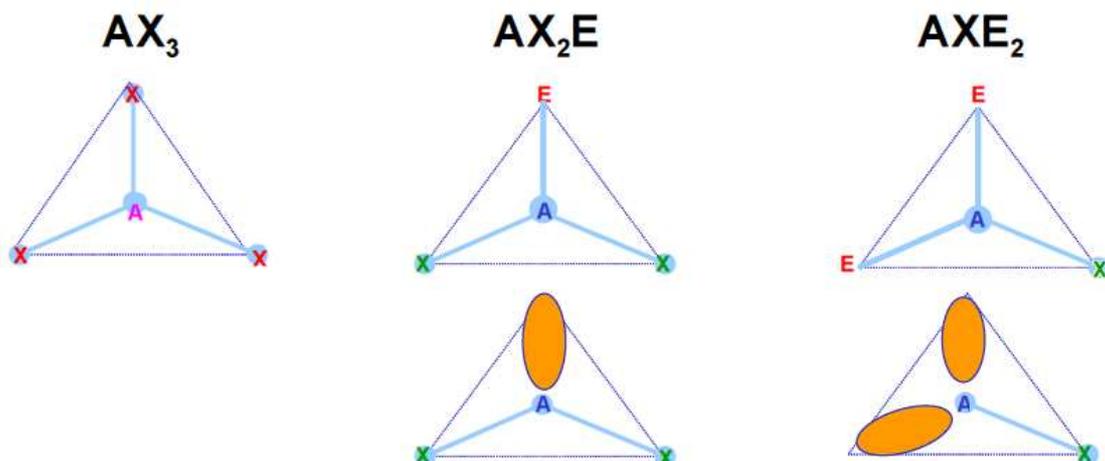
De la même façon la représentation de Lewis de la molécule nous donne directement une structure du type AX₃ :



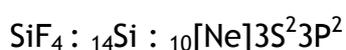
$$NVE = \frac{4 + 2}{2} = 3$$

Donc structure du type AX₃, **mais comme on n'a que deux atomes liés le 3^{ème} VE est un doublet électronique non liant et donc on a une structure du type AX₂E**. La présence du doublet non liant déforme la géométrie et on obtient une géométrie triangulaire avec des angles **proches de 120°**.

De la même façon on peut obtenir une structure du type AXE₂ :

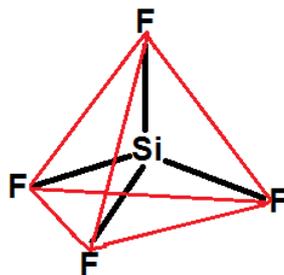


➤ ARRANGEMENT TETRAEDRIQUE :



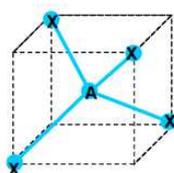
$$NVE = \frac{4 + 4}{2} = 4$$

Donc structure du type AX_4 \longrightarrow géométrie tétraédrique (angles $109,28^\circ$)

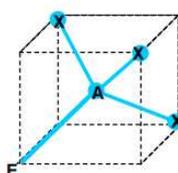


La représentation de Lewis de la molécule montre directement une structure du type AX_4 . De la même façon on peut trouver des molécules de type AX_3E et AX_2E_2 :

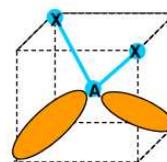
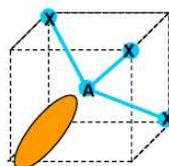
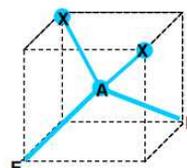
AX_4



AX_3E



AX_2E_2

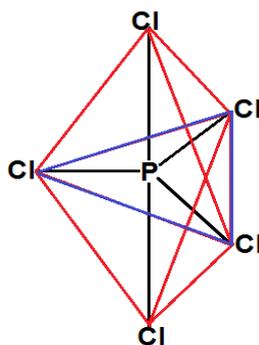


➤ ARRANGEMENT BIPYRAMIDAL TRIGONAL :



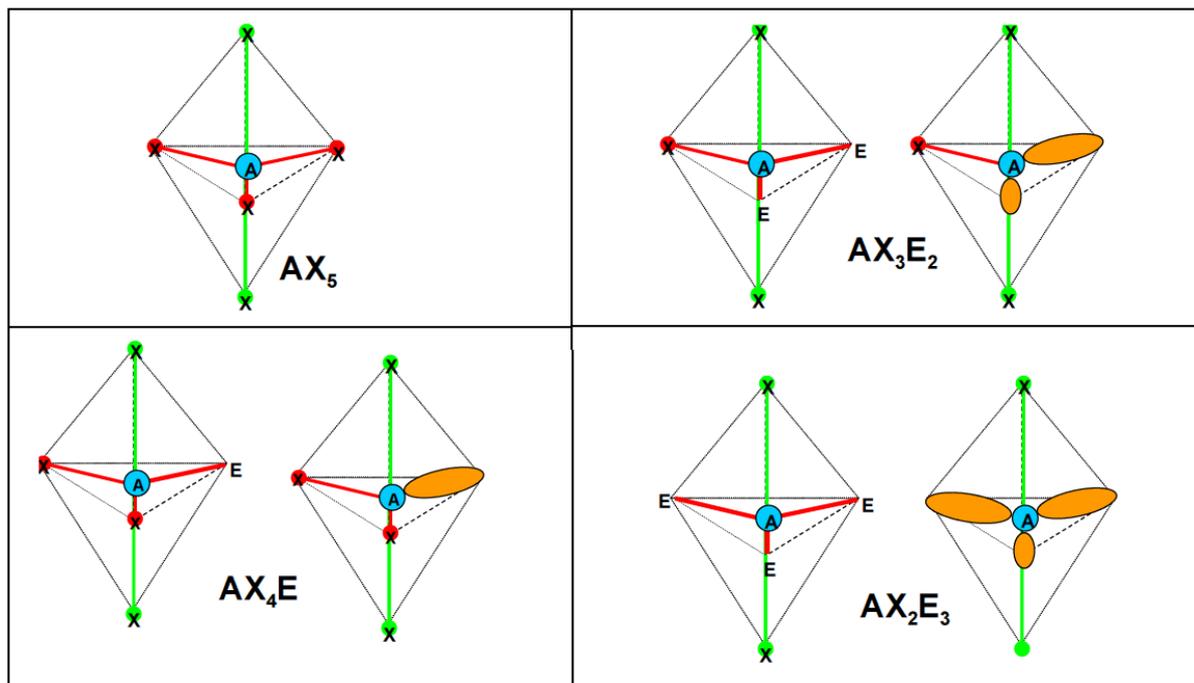
$$NVE = \frac{5 + 5}{2} = 5$$

Donc structure du type AX_5 \longrightarrow géométrie d'une bipyramide trigonale



La représentation de Lewis de la molécule vous permet de voir directement que la molécule est du type AX_5 . Pour d'autres exemples on peut trouver des molécules du type AX_4E , AX_3E_2 et AX_2E_3 .

Il faut noter que dans ces cas là la paire libre (doublet non liant) se place toujours en position équatoriale, ceci est dû au fait qu'il soit plus encombrant qu'un doublet de liaison

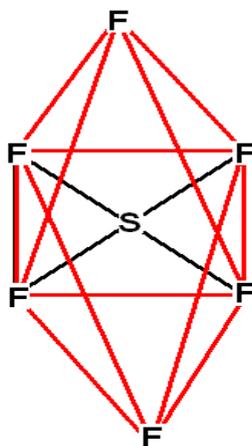


➤ ARRANGEMENT OCTAEDRIQUE :



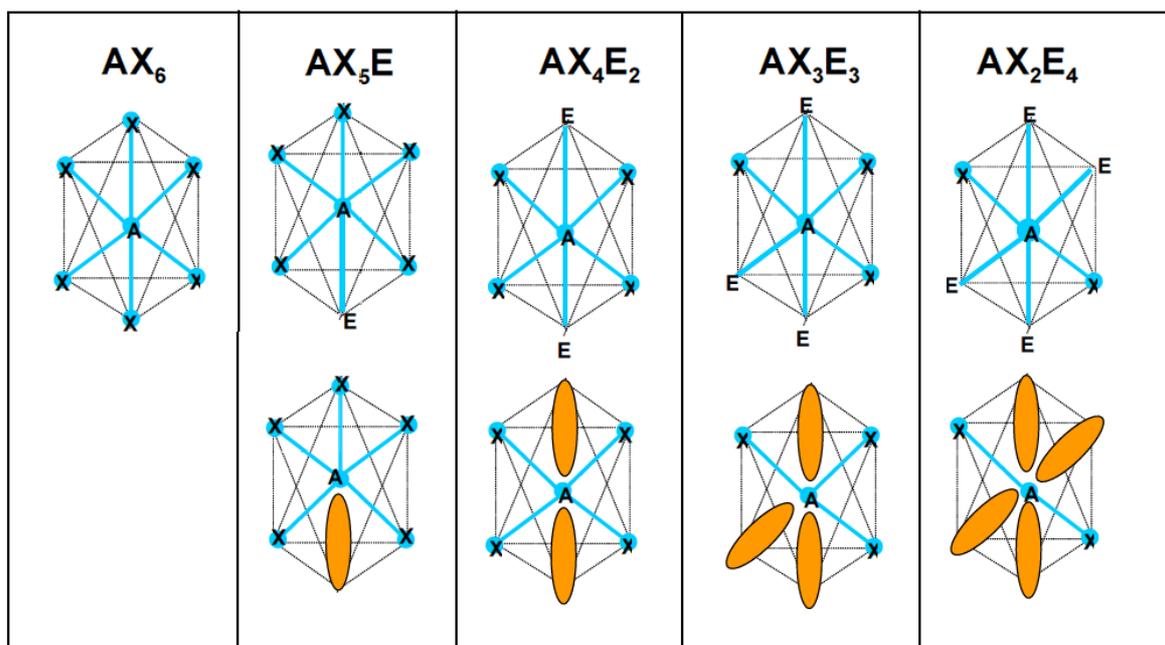
$$NVE = \frac{6 + 6}{2} = 6$$

Donc structure du type AX_6 → géométrie d'un octaèdre



La représentation de Lewis de la molécule vous permet de voir directement que la molécule est du type AX_6 . Pour d'autres exemples on peut trouver des molécules du type AX_5E , AX_4E_2 , AX_3E_3 et AX_2E_4 .

Il faut noter que dans ces cas là la paire libre (doublet non liant) se place toujours en position axiale, ceci est dû au fait qu'il soit plus encombrant qu'un doublet de liaison



LA LONGUEUR DE LIAISON :

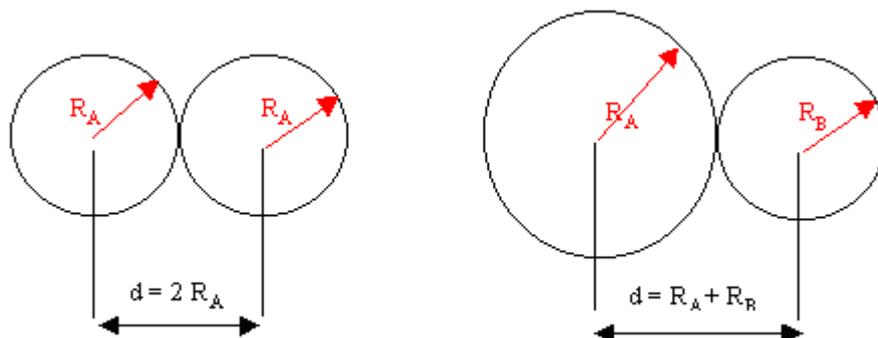
On peut attribuer une certaine longueur aux liaisons chimiques unissant les atomes entre eux.

Ces longueurs de liaisons sont même accessibles expérimentalement. Leur ordre de grandeur est l'Angström (\AA) soit 10^{-10} m. La longueur d'une liaison entre deux atomes n'est pas une constante absolue. On peut néanmoins assigner une valeur moyenne à chaque longueur de liaison. La valeur exacte dépendra en partie de l'environnement, c'est à dire des autres liaisons présentes dans la molécule étudiée.

UTILISATION DES RAYONS DE COVALENCE DES ATOMES :

Si on assimile les atomes à des sphères on peut assigner un certain rayon à chaque atome. La grandeur la plus utilisée parce que facile à définir est « le rayon de covalence ».

Connaissant les rayons de covalence de deux atomes (ces valeurs sont souvent indiquées dans les classifications périodiques) on pourra estimer la longueur d'une liaison A-B par la somme des rayons des deux atomes concernés. Le résultat obtenu n'est pas toujours excellent car la longueur d'une liaison dépend de l'environnement et n'est donc pas rigoureusement constante. Cette méthode simple permet néanmoins d'obtenir une assez bonne approximation des longueurs de liaisons.



Un facteur modifiant sensiblement la longueur des liaisons est la différence d'électronégativité des atomes concernés. Une différence d'électronégativité importante (liaison polarisée) entraîne un raccourcissement de la liaison. Une formule empirique a été proposée pour tenir compte de cet effet et corriger la longueur de liaison calculée :

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

Dans cette formule ΔX représente la différence d'électronégativité (en valeur absolue) entre les atomes A et B. L'échelle d'électronégativité utilisée est l'échelle de Pauling. L'unité de longueur utilisée est ici le picomètre ($1\text{pm} = 10^{-12}\text{ m}$).

Un deuxième facteur important est la multiplicité de la liaison. Une liaison sera d'autant plus courte que sa multiplicité sera élevée.

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 $d = 1,16 \text{ \AA}$