

Géométrie des molécules

2.8. Géométrie des molécules

La représentation de Lewis permet de mettre en évidence sous une forme développée la structure d'une molécule tout en indiquant les doublets liants et les doublets non liants autour de l'atome central qui est souvent le plus électronégatif, mais elle ne fournit aucune information sur la répartition spatiale des atomes dans une molécule.

La répartition spatiale des atomes confère à la molécule une forme géométrique particulière qui lui assure la plus grande stabilité en minimisant le plus possible les répulsions entre les doublets liants et non liants. Les doublets électroniques liants et non liants étant chargés négativement se repoussent et vont se placer de manière à être le plus éloigné possible les uns des autres.

Cette hypothèse a été mise au point par GILLESPIE, elle porte le nom de **V.S.E.P.R.** Elle signifie en anglais « Valence Shell Electronic Pairs Répulsion ». Ou en français « Répulsion des Paires d'Electrons de la Couche de Valence ».

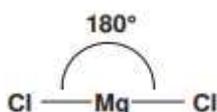
La géométrie d'une molécule dépend essentiellement de :

- La structure de Lewis de la molécule.
- De l'atome central (A).
- Nombre de doublets liants (X_n).
- Nombre de doublets non liant (E_m).
- Type de la molécule (AX_nE_m).

A partir de trois atomes, les molécules commencent à décrire leur géométrie selon les angles que feront les doublets liants (liaisons) entre eux. Les molécules diatomiques décrivent une structure linéaire.

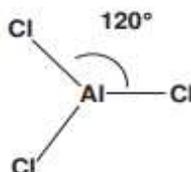
2.8.1. Molécule à deux doublets liants (AX_2) :

Les deux atomes X se placent sur les extrémités d'un segment droit. L'angle fait par les deux liaisons est 180° . Comme exemple, la molécule de $MgCl_2$:

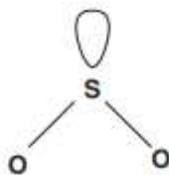


2.8.2. Molécule à trois doublets liants (AX_3)

Les trois atomes occupent les trois sommets d'un triangle équilatéral plan. Chaque deux liaisons font un angle de 120° . Les molécules suivantes adoptent cette géométrie : BF_3 et $AlCl_3$.

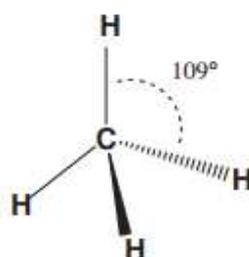


La présence d'un doublet non liant déforme sensiblement la géométrie de base AX_3 par les répulsions exercées sur les doublets liants. La molécule devient de type AX_2E_1 et de géométrie forme coudée (ou forme V). Comme exemples, la molécule SO_2 et O_3 .

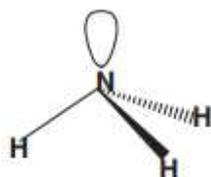


2.8.3. Molécule à quatre doublets liants (AX_4)

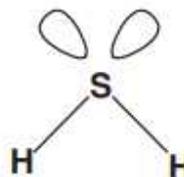
La forme géométrique la plus stable que peut adopter une telle molécule est un tétraèdre régulier où les quatre atomes occupent les quatre sommets de ce tétraèdre et s'écartent à 109° les uns des autres. Comme exemple, la molécule de CH_4 .



Selon le nombre de doublets non liants présents, la molécule change de géométrie suivant son type, à savoir : AX_3E_1 , AX_2E_2 . La molécule de NH_3 et H_2S décrivent bien ces deux types respectivement.



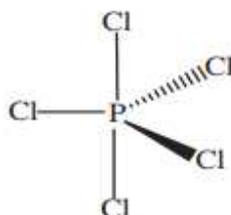
AX_3E_1 : pyramide à base triangulaire



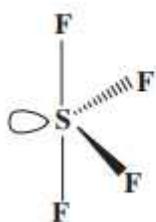
AX_2E_2 : forme V

2.8.4. Molécule à cinq doublets liants (AX_5)

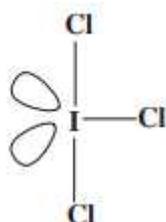
Les cinq atomes se placent sur les sommets d'une bipyramide à base triangulaire. Les trois premiers s'écartent de 120° les uns des autres sur un plan équatorial, tandis que les deux autres se placent perpendiculairement de part et d'autre de ce plan. Comme exemple, la molécule PCl_5 .



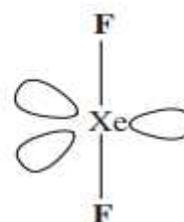
Cette géométrie de base peut être déformée en d'autres géométries lorsque des doublets libres se présentent dans la molécule en générant des répulsions importantes. Ces formes sont de type AX_4E_1 , AX_3E_2 et AX_2E_3 correspondant à la présence d'un, deux ou trois doublets libres respectivement. Comme exemple : SF_4 , ICl_3 et XeF_2 .



AX_4E_1 : tétraèdre irrégulier



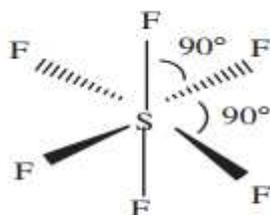
AX_3E_2 : forme T



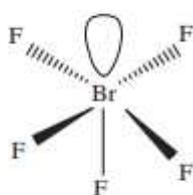
AX_2E_3 : linéaire

2.8.5. Molécule à six doublets liants (AX6)

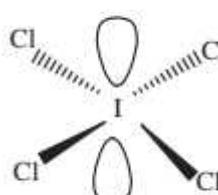
L'ensemble des six doublets liants peuvent former un octaèdre ou une bipyramide à base carrée où les quatre premiers doublets font un carré plan équatorial et les deux autres se placent perpendiculairement de part et d'autre de ce plan. Tous ces doublets liants s'écartent de 90° les uns des autres. Comme exemple: la molécule SF_6 .



Les déformations possibles dues à la présence de doublets libres peuvent donner les géométries suivantes de type : AX_5E_1 , AX_4E_2 , AX_3E_3 et AX_2E_4 . Comme exemple : BrF_5 , ICl_4^- ,



AX_5E_1 : pyramide à base carrée



AX_4E_2 : carrée plan

n	m	Type de molécule	Géométrie	Angle	Exemples
2	0	AX ₂	linéaire	180	BeCl ₂ , CO ₂ , HCN
3	0	AX ₃	triangle plan	120°	BF ₃ , AlCl ₃
3	1	AX ₂ E ₁	coudée	< 120°	SO ₂ , SnCl ₂ , O ₃
4	0	AX ₄	tétraèdre	109°	CH ₄ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻
3	1	AX ₃ E ₁	Pyramide déformée	< 109°	NH ₃ , H ₃ O ⁺
2	2	AX ₂ E ₂	Coudée	< 109°	H ₂ O, H ₂ S
5	0	AX ₅	Bipyramide à base triangulaire	120° et 90°	PCl ₅
4	1	AX ₄ E ₁	Pyramide déformée	< 120° < 90°	SF ₄ , TeCl ₄
3	2	AX ₃ E ₂	Forme T	90°	ICl ₃ , ClF ₃
2	3	AX ₂ E ₃	linéaire	180°	I ₃ ⁻ , XeF ₂ , ICl ₂ ⁺
6	0	AX ₆	Bipyramide à base carrée	90°	SF ₆
5	1	AX ₅ E ₁	Pyramide carrée	90°	BrF ₅ , IF ₅
4	2	AX ₄ E ₂	Carrée plan	90°	XeF ₄ , BrF ₄ ⁻
3	3	AX ₃ E ₃	Forme T	90	--
2	4	AX ₂ E ₄	linéaire	180°	--

2.9. Angle de valence

La valeur de l'angle de valence (de liaison) varie d'une molécule à une autre, elle dépend de:

- **La nature des doublets** : les doublets libres non partagés exercent des répulsions plus importantes que les doublets de liaisons. Par conséquent, l'augmentation du nombre de ces doublets libres autour de l'atome central contribue à la fermeture de l'angle.

Molécule	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
Type de molécule	AX ₄ E ₀	AX ₃ E ₁	AX ₂ E ₂
Angle expérimental	109,5°	107°	104,5°

- **L'ordre de liaison** : le volume occupé par les électrons dans l'espace augmente avec l'ordre de la liaison, ceci se traduit par une fermeture de l'angle opposé à la liaison multiple.
- **L'électronégativité de l'atome central (X)**: l'angle de valence est d'autant plus grand que l'électronégativité de l'atome central est grande. Les paires d'électrons liants sont de plus en plus attirées par l'atome central, ce qui entraîne une augmentation de leurs volumes et une ouverture de l'angle entre les liaisons.

Molécule	NH ₃	PH ₃	AsH ₃
EN de l'atome central	3,04	2,19°	2,18°
Angle expérimental	107°	93,83°	91,58°

- **L'électronégativité de l'atome ligand (E)**: l'angle de valence est d'autant plus petit que l'électronégativité du ligand est grande. Les paires d'électrons liants sont de moins en moins attirées par l'atome central, ce qui entraîne une diminution de leurs volumes et une fermeture de l'angle entre les liaisons.

Molécule	PI ₃	PBr ₃	PCl ₃	PF ₃
EN de l'atome ligand	2,66	2,96	3,16	3,99
Angle expérimental	102°	101,5°	100,3°	97,8°