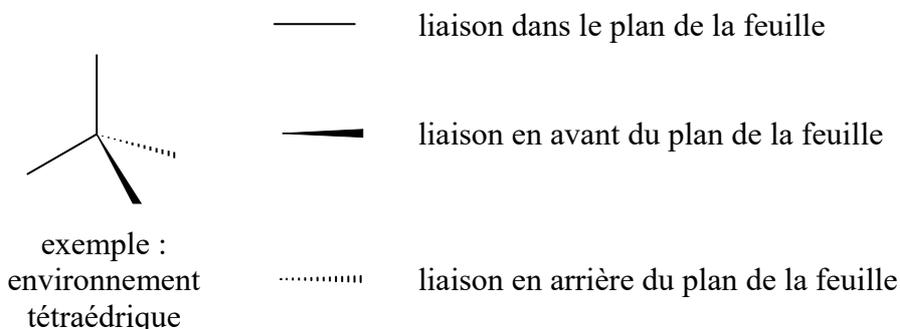


Cours S1.5 : Géométrie et polarité des molécules

Méthode VSEPR de Gillespie (1957) : « Valence Shell Electron Pair Repulsion »

- La géométrie d'une molécule n'est pas imposée par le nombre de liaisons, mais essentiellement par la structure électronique de la couche de valence de ces atomes.
- Dans les molécules ou les ions possédant un nombre pair d'électrons de valence on les associe sous forme de « paires de liaison » (notées X) et de « paires libres ou non liantes » (notées E).
- Le principe de la méthode VSEPR est que la géométrie autour d'un atome dit « central » (noté A) sera celle pour laquelle les répulsions électroniques des « paires » X et E seront minimales, c'est-à-dire que les distances mutuelles de ces « paires » seront maximales.
- On déduit la géométrie autour de cet atome central A en comptabilisant le nombre m de « paires » E et n de « paires » X ; pour cela, on utilise la formule VSEPR notée AX_mE_n où la somme $(m + n)$ joue un rôle primordial.
- Les électrons célibataires pour les espèces radicalaires (nombre impair d'électrons de valence) sont considérés comme des « paires » E mais un peu moins répulsives (1 électron au lieu de 2).
- Les liaisons simples, doubles ou triples sont toutes considérées comme des « paires » X, mais elles sont de plus en plus répulsives (plus d'électrons \Leftrightarrow plus de répulsions).

Représentation en convention de CRAM



Détermination de la géométrie

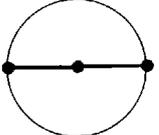
- On part de la formule de la molécule pour arriver à la structure de Lewis qui va permettre d'écrire la formule VSEPR autour d'un atome central, sachant que les liaisons simples ou multiples comptent pour une seule « paire » X et que les doublets libres (DNL) ou les électrons célibataires comptent pour des « paires » E.

N.B. : Dans le cas des molécules à liaisons délocalisées, la géométrie découle de celle de l'hybride de résonance (ou d'une des formes mésomères équivalentes les plus représentatives).

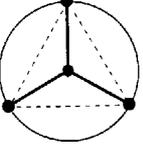
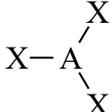
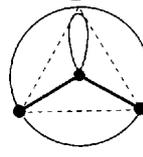
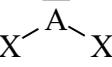
Dans le doute, la géométrie observée permet de trouver quelles formes mésomères est la plus représentative (cf. exercice).

- On occupe l'espace autour de l'atome central de façon à écarter le plus possible les « paires » X et E, ce qui dépend de la valeur de la somme $(m + n)$. Ceci est résumé dans les tableaux suivants.

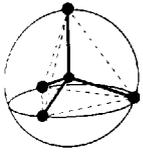
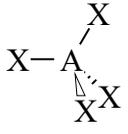
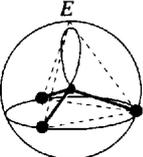
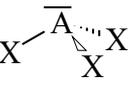
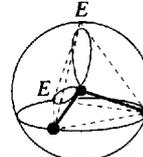
Cas de la géométrie pour sans paire (E) ($m + n$) = 2

$m + n$	formule VSEPR	schéma du polyèdre	géométrie de la molécule AX_m
2	AX_2 sans paire E		Linéaire ($\alpha = 180^\circ$) $X-A-X$

Cas des 2 géométries pour ($m + n$) = 3 avec ou sans paire (E)

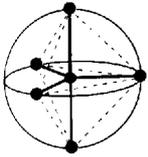
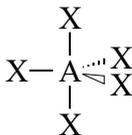
$m + n$	formule VSEPR	schéma du polyèdre	géométrie de la molécule AX_m
3	AX_3 sans paire E		Triangulaire équilatérale ($\alpha = 120^\circ$) 
	AX_2E_1 avec 1 paire E		Coudée (α environ 120°) 

Cas des 3 géométries pour ($m + n$) = 4 avec ou sans paire (E)

$m + n$	formule VSEPR	schéma du polyèdre	géométrie de la molécule AX_m
4	AX_4 sans paire E		Tétraédrique ($\alpha = 109,5^\circ$) 
	AX_3E_1 avec 1 paire E		Pyramide à base triangulaire (α environ $109,5^\circ$) 
	AX_2E_2 avec 2 paires E		Coudée (α environ $109,5^\circ$) 

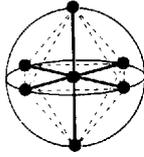
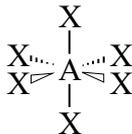
Cas de la géométrie sans paire (E) pour (m + n) = 5

Pour cette géométrie, il existe deux types d'angle : $\alpha = 90^\circ$ (équatoriale) ou $\beta = 120^\circ$ (axiale).

m + n	formule VSEPR	schéma du polyèdre	géométrie de la molécule AX _m
5	AX ₅ sans paire E		Bipyramide trigonale 

Cas de la géométrie sans paire (E) pour (m + n) = 6

Pour cette géométrie, il y a des angles de $\alpha = 90^\circ$ (ou $\beta = 180^\circ$ pour 2 liaisons opposées).

m + n	formule VSEPR	schéma du polyèdre	géométrie de la molécule AX _m
6	AX ₆ sans paire E		Octaèdre 

Influence des différences de répulsions des paires (X) et (E) sur les angles de liaison

- Les répulsions électroniques diffèrent selon les paires mis en jeu. En effet, une « paire » E est plus proche de l'atome central A qu'une « paire » X de liaison simple, on a :

$$\text{répulsion (E-E)} > \text{répulsion (E-X)} > \text{répulsion (X-X)}$$

Cela entraîne des déformations des angles vu précédemment pour les différentes géométries ; une « paire » E provoque l'ouverture des angles (EAX) et la fermeture des angles (XAX).

Exemple :

série (m + n) = 4	AX ₄	AX ₃ E	AX ₂ E ₂
exemple de molécule	CH ₄	NH ₃	OH ₂
angle (XAX)	109,5°	107,3°	105,5°

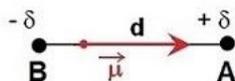
- Les répulsions électroniques diffèrent selon la nature des « paires » de liaison (X) :

$$\text{répulsion (liaison triple)} > \text{répulsion (liaison double)} > \text{répulsion (liaison simple)}$$

Cela provoque des modifications des angles des liaisons par rapport aux valeurs des tableaux.

Polarité d'une liaison A-B et moment dipolaire

La liaison A-B est polaire lorsque les électrons de la liaison covalente sont attirés préférentiellement par un des deux atomes, cela provient de la différence d'électronégativité entre les deux atomes de la liaison ; si B est plus électronégatif que A, il y a alors apparition de charges partielles permanentes, une charge positive (+ δe) sur l'atome A (le moins électronégatif) et une charge négative (- δe) sur l'atome B (le plus électronégatif). On représente alors la liaison en faisant apparaître les nombres de charges partielles + δ sur l'atome A et - δ sur l'atome B :



La polarité de cette liaison est donnée par le moment dipolaire $\vec{\mu}$ ou \vec{p} ; c'est une grandeur vectorielle colinéaire à la liaison A-B est orienté de B vers A et de norme : μ (ou p) = $q \times d$ avec d = distance entre les charges - $q = -\delta e$ et + $q = +\delta e$; p s'exprime en C.m ou en Debye (1 D = $3,34 \cdot 10^{-30}$ C.m). Si les deux atomes sont identiques ou s'ils ont la même électronégativité la liaison est dite apolaire.

Caractère ionique des liaisons des molécules diatomiques

Une liaison polaire entre deux atomes possède un caractère ionique partielle ; elle est à la fois une liaison covalente et une liaison ionique. Pour définir le caractère ionique de la liaison, on calcule le nombre de charge partielle qui est le rapport, exprimé en %, entre le moment dipolaire expérimental p_{exp} et le moment dipolaire dans le cas où la liaison serait purement ionique p_{ion} avec $q = e$. Plus la différence d'électronégativité entre les deux atomes liés est grande plus la liaison est ionique.

Exemple :

Dans le cas de l'acide fluorhydrique, H-F, le moment dipolaire vaut 1,82 D et la longueur de la liaison est de 92 pm :

$$\delta = \frac{p_{\text{exp}}}{p_{\text{ion}}} = \frac{1,82 \times 3,34 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 92 \cdot 10^{-12}} = 0,41 \text{ ou } 41\%$$

Moment dipolaire des molécules polyatomiques

Lorsqu'une molécule possède plusieurs liaisons polaires, le moment dipolaire total \vec{p}_T provient de la somme vectorielle des différents moments dipolaires \vec{p}_i associés aux liaisons.

Si le moment dipolaire total est nul, on dit que la molécule est apolaire, sinon elle est polaire.

CO ₂	H ₂ O
<p>$p_T = 0$</p>	<p>p_T</p>
Molécule apolaire	Molécule polaire

N.B. : Physiquement, on peut aussi déterminer le moment dipolaire de la molécule en localisant le barycentre des charges positives (noyaux ou charges partielles positives + δe) et le barycentre des charges négatives (électrons ou charges partielles négatives - δe) et leur appliquer la relation du dipôle.