

4 GÉOMÉTRIE MOLÉCULAIRE

La géométrie des molécules et des ions peut-être prédite en utilisant les représentations de LEWIS et la méthode VSEPR (*Valence Shell Electronic Pair Repulsion*) proposée par GILLEPSIE en 1957.

4.1 Principe de la méthode VSEPR

La méthode VSEPR permet de déterminer la géométrie d'une molécule construite autour d'un **atome central** A , porteur de **paires non liantes** E et directement lié à des **atomes** (ou groupes d'atomes) X . Le modèle considère que :

- Les électrons des couches de valence sont répartis sur une sphère centrée sur l'atome A .
- Les électrons des couches de valence se répartissent sur cette sphère de manière à minimiser les répulsions électrostatiques.

En conséquence, les paires électroniques liantes et non liantes vont se répartir sur un **polyèdre**. Pour déterminer la nature de ce polyèdre, on utilise la nomenclature de GILLEPSIE.

Soit une molécule comportant un atome central A , porteur de n paires d'électrons et lié à m atomes X , alors le polyèdre formé par la molécule AX_mE_n est défini par $p = m + n$. La géométrie de la molécule est ensuite dictée par les valeurs de m et de n .

Remarque : Pour représenter les polyèdres formés par les molécules AX_mE_n , il est commode d'utiliser la projection de CRAM. Elle permet de représenter la structure tridimensionnelle des molécules sur le plan de la feuille.

4.2 Intensité relatives des répulsions

Après avoir déterminé le polyèdre de répartition des paires électroniques autour de l'atome central A , pour déterminer la géométrie réelle de la molécule, il faut tenir compte de quelques paramètres.

4.2.1 Influence de la nature des électrons

La répulsion entre les électrons est une fonction décroissante de la distance. Plus les électrons sont nombreux et occupent des régions éloignées de l'axe internucléaire, plus la répulsion est grande. Les doublets liants devant assurer la liaison entre deux atomes, ils sont plus contraints autour de l'axe internucléaire que ne le sont les doublets non liants. Les **paires non liantes** sont donc **plus répulsives** que les **paires liantes**. Les paires non liantes cherchent donc à s'éloigner le plus possible des autres paires électroniques.

On classe par ordre croissant les répulsions entre paires liantes X et non liantes E :

1. Répulsions X-X
2. Répulsions E-X
3. Répulsions E-E

4.2.2 Influence de la nature de la liaison

Les liaisons multiples sont plus riches en électrons que les liaisons simples. Les répulsions qu'elles exercent sur les électrons voisins sont donc d'autant plus grande que l'indice de liaison est grand.

On classe par ordre croissant les répulsions entre paires liantes X :

1. Répulsions $A-X$
2. Répulsions $A=X$
3. Répulsions $A\equiv X$

4.2.3 Influence de la différence d'électronégativité des atomes

Les électrons des liaisons X sont drainés par l'atome le plus électronégatif. Plus l'électronégativité de l'atome central A est élevée, plus les électrons sont proches dans l'espace, la répulsion est donc plus forte.

À l'inverse, plus l'électronégativité de l'atome périphérique X est élevée, plus les électrons sont éloignés dans l'espace, la répulsion est donc plus faible.

Remarque : La méthode VSEPR se base sur des considérations relativement simples d'électrostatique. Pour cette raison, elle ne permet pas de rendre compte de la géométrie de toutes les molécules, par exemple le fait que l'éthène soit une molécule plane. Pour aller plus loin, il faut avoir recours à la mécanique quantique et à la théorie orbitale.

5 POLARITÉ DES MOLÉCULES

5.1 Notion de moment dipolaire électrostatique

Un **dipôle électrostatique** est constitué de deux charges électriques de signes opposés ($+\delta e$ et $-\delta e$, $\delta > 0$ et e est la charge élémentaire). On associe à cet ensemble de charges un **moment dipolaire** $\vec{\mu}$.

Dans une molécule, de nombreux atomes sont chargés. Aussi, plutôt que de considérer la distribution réelle des charges dans la molécule, on utilise l'**approximation dipolaire**. Cette approximation consiste à modéliser une molécule complexe par un dipôle électrostatique. Pour ce faire, on considère les **barycentres** des charges positives et négatives, et on se ramène au cas précédent.

Une molécule présentant un moment dipolaire $\vec{\mu}$ non nul (les barycentres des charges positives et négatives sont distincts) est dite **polaire**. Une molécule présentant un moment dipolaire $\vec{\mu}$ nul (les barycentres des charges positives et négatives sont confondus) est dite **apolaire**.

5.2 Moment dipolaire des molécules diatomiques

Les molécules diatomiques peuvent constituer un dipôle électrostatique si le barycentre des charges négatives (électrons) et le barycentre des charges positives (protons) ne sont pas confondus dans l'espace. C'est le cas des molécules présentant une **différence d'électronégativité**.

5.3 Moment dipolaire des molécules polyatomiques

Pour déterminer le moment dipolaire d'une molécule polyatomique, il faut tout d'abord déterminer la position des barycentres des charges positives et négatives. Pour cela, il est indispensable d'établir, en premier lieu, la géométrie de la molécule.

Remarque : On peut également considérer que le moment dipolaire $\vec{\mu}$ total de la molécule est égal à la somme des moments dipolaires de chaque liaison.