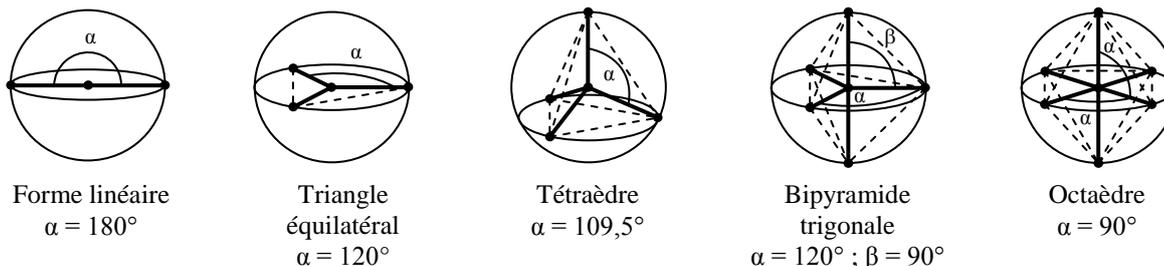
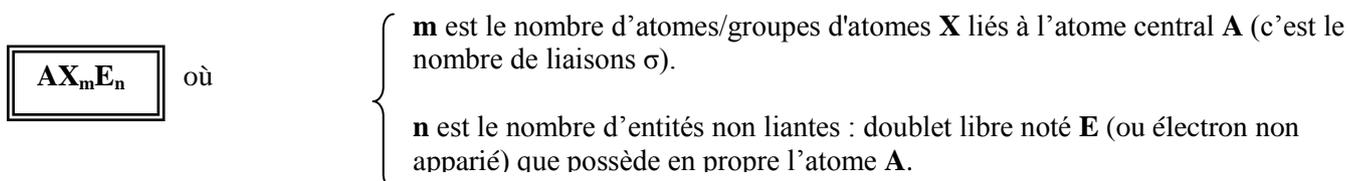


**I – Méthode de Gillespie – Méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pairs Repulsion)**

La méthode VSEPR basée sur la Répulsion des Paires Électroniques des Couches de Valence (RPECV en français), est une extension au modèle de Lewis et permet de prévoir la structure tridimensionnelle des molécules. Gillespie a établi les règles qui prévoient l'orientation des liaisons autour d'un atome central d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Cette disposition des liaisons dépend de l'arrangement de toutes les paires électroniques dans la couche externe de l'atome central, qu'elles soient liantes ou non liantes : le principe étant basé sur la minimisation des répulsions électroniques, obtenue en écartant au maximum les doublets dans l'espace. Pour des raisons de symétrie, les doublets de la couche externe de l'atome central forment alors des figures géométriques inscrites dans un cercle ou dans une sphère. Les formes de base sont :



La formulation VSEPR du composé étudié s'exprime de la manière suivante :

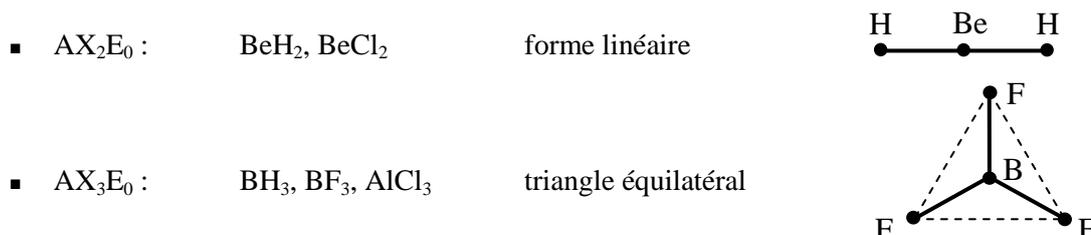


La somme ( $m + n$ ) définit la géométrie de la molécule ou l'ion polyatomique :

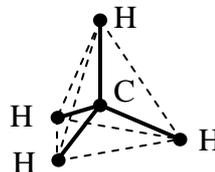
Valeur de ( $m + n$ )	Géométrie de l'édifice
2	Linéaire
3	Plane triangulaire
4	Tétraédrique
5	Bipyramidale à base triangulaire (ou trigonale)
6	Bipyramidale à base carrée (ou octaédrique)
7	Bipyramidale à base pentagonale

**II – Cas des molécules  $AX_mE_0$**

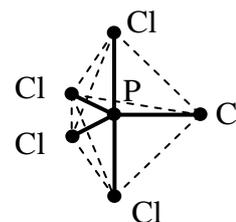
L'atome central A échange  $m$  liaisons simples ou multiples avec des atomes X. La règle de répulsion minimale impose la géométrie de la molécule, la forme obtenue étant régulière (parfaitement symétrique) si toutes les liaisons et tous les ligands sont identiques. Voici quelques exemples :



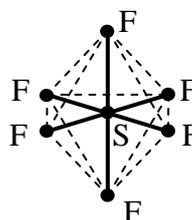
■  $AX_4E_0$  :  $CH_4, NH_4^+$  tétraèdre



■  $AX_5E_0$  :  $PCl_5, AsF_5$  bipyramide trigonale



■  $AX_6E_0$  :  $SF_6$  octaèdre



Ces édifices sont légèrement déformés si les ligands n'ont pas la même taille, ou si les liaisons A-X sont multiples (ces liaisons occupent un volume plus important).

### III – Présence de doublets non liants – Molécule $AX_mE_n$

L'atome central A échange m liaisons simples avec des atomes X et possède n doublets non liants notés E. Il est donc entouré de **(m + n) doublets**, ceux-ci n'étant **plus équivalents**. En effet, les doublets non liants sont plus volumineux que les doublets de liaison car ils ne sont pas partagés entre les atomes mais appartiennent en propre à l'atome central.

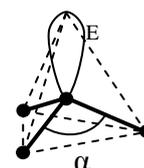
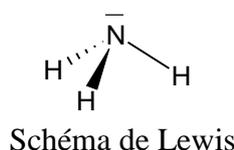
**On peut classer les interactions répulsives par ordre décroissant suivant :**  
**répulsion (2 doublets non liants) > répulsion (non liant / liant) > répulsion (liant / liant)**

#### Conséquences :

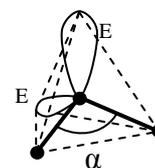
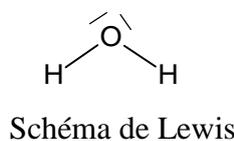
- Le caractère répulsif d'un doublet non liant provoque une modification des angles de liaison : on observe une ouverture des angles E-A-X et la fermeture des angles X-A-X.
- Lorsqu'il existe des sites offrant une place plus grande dans la structure géométrique de la molécule, les doublets non liants occupent ces sites.
- Lorsque l'atome central A possède plusieurs doublets non liants ceux-ci se placent le plus loin possible les uns des autres

#### Exemples :

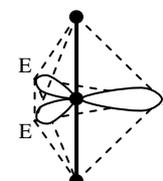
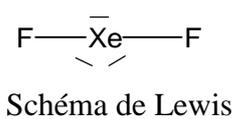
- $AX_3E_1$  : La forme de base est un tétraèdre  
 $NH_3$  : La forme de la molécule est une pyramide à base triangulaire avec  $\alpha = 107^\circ < 109,5^\circ$ .



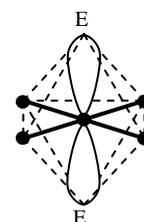
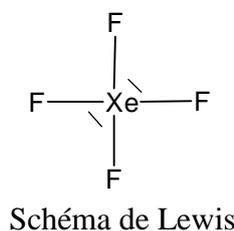
- $AX_2E_2$  : La forme de base est un tétraèdre  
 $H_2O$  : La forme de la molécule est plane coudée avec  $\alpha = 104,5^\circ < 109,5^\circ$ .



- $AX_2E_3$  : La forme de base est une bipyramide trigonale  
 $XeF_2$  : La forme de la molécule est linéaire avec les doublets non liants volumineux en position équatoriale (positions offrant le plus d'espace car faisant un angle de  $120^\circ$ )

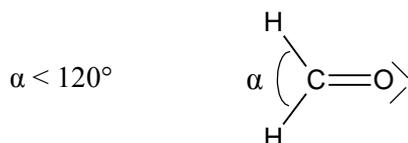


- $AX_4E_2$  : La forme de base est un octaèdre  
 $XeF_4$  : La forme de la molécule est plane carrée. Les positions opposées des doublets non liants limitent l'interaction répulsive.



Les règles précédentes s'étendent aux liaisons multiples en les assimilant à des liaisons simples mais plus volumineuses. L'ordre décroissant du volume occupé est le suivant :  
**triple liaison > doublet non liant > double liaison > simple liaison.**

Exemple : La molécule  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  est de type  $\text{AX}_2\text{Y}$  (Y représentant une double liaison) dont la forme de base est un triangle équilatéral, mais si elle est bien trigonale plane, sa forme n'est pas régulière (triangle non équilatéral).

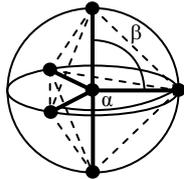
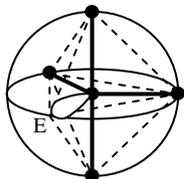
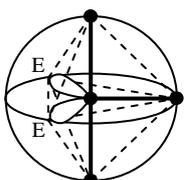
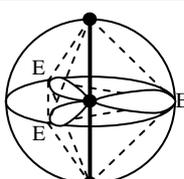
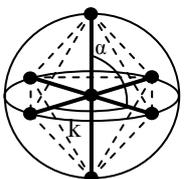
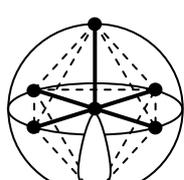
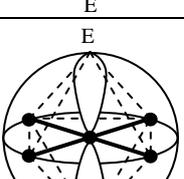


### Géométrie des molécules et ions polyatomiques – Méthode VSEPR.

L'atome central A de la molécule  $\text{AX}_m\text{E}_n$  est repéré en **caractère gras**. On peut aussi noter le doublet non liant et l'électron non apparié



Nombre total de paires (m + n) Géométrie globale	Formule $\text{AX}_m\text{E}_n$	Géométrie de la molécule ou de l'ion polyatomique	Schéma	Molécules et ions à liaisons A–X simples	Molécules et ions à liaisons A–X multiples
2 Segment	$\text{AX}_2\text{E}_0$	Linéaire		<b>BeH<sub>2</sub></b> <b>BeCl<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b> <b>HCN</b>
3 Triangle équilatéral	$\text{AX}_3\text{E}_0$	Trigonale plane $\alpha = 120^\circ$		<b>BH<sub>3</sub></b> <b>BF<sub>3</sub></b> <b>BCl<sub>3</sub></b> <b>AlCl<sub>3</sub></b>	<b>SO<sub>3</sub></b> <b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> <b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>
	$\text{AX}_2\text{E}_1$	Coudée $\alpha < 120^\circ$		<b>SnCl<sub>2</sub></b>	<b>SO<sub>2</sub></b> <b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b> <b>NOCl</b>
4 Tétraèdre	$\text{AX}_4\text{E}_0$	Tétraédrique $\alpha = 109,5^\circ$		<b>CH<sub>4</sub></b> <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> <b>POCl<sub>3</sub></b>
	$\text{AX}_3\text{E}_1$	Pyramide trigonale $\text{X-A-X} < 109,5^\circ$ $\text{H-N-H} = 107,5^\circ$		<b>NH<sub>3</sub></b> <b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	<b>ClO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> <b>HClO<sub>3</sub></b> <b>SOCl<sub>2</sub></b>
	$\text{AX}_2\text{E}_2$	Coudée $\text{X-A-X} < 109,5^\circ$ $\text{H-O-H} = 104,5^\circ$		<b>H<sub>2</sub>O</b> <b>OF<sub>2</sub></b> <b>NH<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<b>ClO<sub>2</sub><sup>-</sup></b> <b>HClO<sub>2</sub></b>

Nombre total de paires (m + n) Géométrie globale	Formule $AX_mE_n$	Géométrie de la molécule ou de l'ion polyatomique	Schéma	Molécules et ions à liaisons A-X simples	Molécules et ions à liaisons A-X multiples
5 Bipyramide trigonale	$AX_5E_0$	Bipyramide à base triangulaire $\alpha = 120^\circ$ $\beta = 90^\circ$		<b>PCl<sub>5</sub></b> <b>AsF<sub>5</sub></b> <b>Fe(CO)<sub>5</sub></b>	<b>SOF<sub>4</sub></b>
	$AX_4E_1$	Tétraèdre non régulier $E-A-X > 120^\circ$		<b>SF<sub>4</sub></b> <b>IF<sub>4</sub><sup>+</sup></b> <b>TeCl<sub>4</sub></b>	<b>IOF<sub>3</sub></b> <b>XeF<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>
	$AX_3E_2$	Plane, en T $E-A-E > 120^\circ$		<b>ClF<sub>3</sub></b> <b>BrF<sub>3</sub></b> <b>ICl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)</b>	
	$AX_2E_3$	Linéaire $E-A-E = 120^\circ$		<b>I<sub>3</sub><sup>-</sup></b> <b>XeF<sub>2</sub></b>	
6 Octaèdre	$AX_6E_0$	Octaèdre $\alpha = 90^\circ$		<b>SF<sub>6</sub></b>	<b>IF<sub>5</sub>O</b>
	$AX_5E_1$	Pyramide à base carrée $E-A-X > 90^\circ$		<b>BrF<sub>5</sub></b> <b>SbCl<sub>5</sub><sup>-</sup></b> <b>TeF<sub>5</sub><sup>-</sup></b>	<b>XeF<sub>4</sub>O</b>
	$AX_4E_2$	Plan carré $X-A-X = 90^\circ$		<b>ICl<sub>4</sub><sup>-</sup></b> <b>XeF<sub>4</sub></b>	