LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

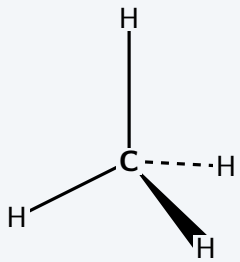
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

AT2

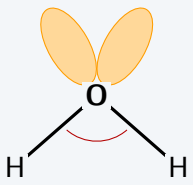
STRUCTURE DE LA MATIÈRE

Structure électronique des molécules

Liaison covalente — schémas de Lewis — charges formelles — géométrie VSEPR — polarité et moment dipolaire



AX_4 : 109,5°



AX_2E_2 : 104,5°

> « *Rien ne va de soi. Rien n'est donné. Tout est construit.*
>
> — Gaston Bachelard, *La Formation de l'esprit scientifique* (1938)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Géométrie VSEPR »

AT2 — Structure des molécules

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Connaître les ordres de grandeur de la longueur et de l'énergie d'une liaison covalente ; distinguer liaison covalente, dative et ionique.
- Établir le schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion (éléments des blocs s et p), avec les charges formelles.
- Reconnaître les limites de la règle de l'octet : radicaux, lacunes électroniques, hypervalence ; écrire plusieurs formules de Lewis.
- Prévoir la géométrie d'une entité par la méthode VSEPR ($\mathrm{AX}_n\mathrm{E}_m$ avec $n+m \leq 4$, AX_5, AX_6) et interpréter les écarts aux angles idéaux.
- Relier la différence d'électronégativité à la polarisation d'une liaison ; déterminer si une molécule est polaire et orienter son moment dipolaire.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Géométrie VSEPR » permet de faire tourner en trois dimensions les figures de répulsion $\mathrm{AX}_n\mathrm{E}_m$ et de visualiser l'effet des doublets non liants sur les angles de liaison.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

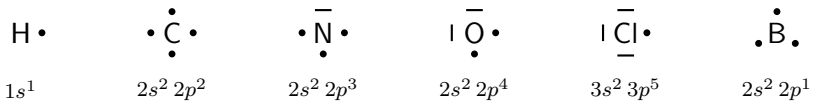
Table des matières

I La liaison covalente . . . 3
I.1 Électrons de valence et schéma de Lewis d'un atome . . . 3
I.2 Modèle de Lewis de la liaison . . . 3
I.3 Règles du duet et de l'octet . . . 4
II Schémas de Lewis des molécules et des ions . . . 4
II.1 Méthode . . . 4
II.2 Plusieurs schémas pour une même entité . . . 5
II.3 Limites de la règle de l'octet . . . 6
III Géométrie des molécules : méthode VSEPR . . . 7
III.1 Principe . . . 7
III.2 Les géométries au programme . . . 7
III.3 Écarts aux angles idéaux . . . 8
III.4 Atomes hypervalents porteurs de doublets non liants . . . 8
IV Polarité des molécules . . . 9
IV.1 Liaison polarisée . . . 9
IV.2 Molécule polaire . . . 10
V Synthèse . . . 11
VI Exercices d'approfondissement . . . 11
VII Classiques des concours . . . 13

I La liaison covalente

I.1 Électrons de valence et schéma de Lewis d'un atome

Seuls les électrons de valence (AT1) participent aux liaisons. Dans le **schéma de Lewis d'un atome**, on représente autour du symbole chaque électron célibataire de valence par un point et chaque doublet par un tiret ; une case quantique vide (lacune) peut être figurée par un petit rectangle.



$1s^1$ $2s^2\,2p^2$ $2s^2\,2p^3$ $2s^2\,2p^4$ $3s^2\,3p^5$ $2s^2\,2p^1$

Pour le carbone et le bore, on a représenté les électrons de valence comme ils sont mobilisés dans les liaisons : tout se passe comme si un électron $2s$ était promu en $2p$ (état « excité » C^* : $2s^1\,2p^3$), ce qui donne quatre électrons célibataires au carbone, d'où ses quatre liaisons.

I.2 Modèle de Lewis de la liaison

Définition — Liaison covalente R

Selon le modèle de Lewis (1916), une **liaison covalente** entre deux atomes est la mise en commun d'un **doublet d'électrons**, le **doublet liant**.

- Dans une liaison **covalente « pure »**, chaque atome apporte un électron ; dans une liaison **dative** (ou de coordination), un atome apporte un doublet non liant et l'autre une lacune. Une fois formées, les deux liaisons sont indiscernables.
- Une liaison peut être **simple**, **double** ou **triple** (1, 2 ou 3 doublets partagés). Les doublets de valence non engagés dans des liaisons sont les **doublets non liants**.

À l'opposé, dans une **liaison ionique**, un ou plusieurs électrons sont totalement transférés d'un atome à l'autre ; les ions formés s'attirent par interaction coulombienne (Na^+ Cl^-).

Remarque

La liaison résulte d'une compétition entre attraction et répulsion, d'origine électrostatique et quantique : à grande distance, les électrons de chaque atome sont attirés par les deux noyaux ; à courte distance, la répulsion des noyaux (et des nuages électroniques) l'emporte. L'énergie potentielle présente un minimum, qui fixe la **longueur** de la liaison ; la profondeur de ce minimum est l'**énergie de liaison**, énergie à fournir pour dissocier la liaison en phase gazeuse.

Liaison	H–H	C–H	O–H	H–F	H–I	C–C	C=C	C≡C	N≡N
Longueur (pm)	74	109	96	92	161	154	134	120	110
Énergie ($kJ \cdot mol^{-1}$)	436	413	463	570	298	348	614	839	945

Ordres de grandeur

- Longueur d'une liaison covalente : $\sim 100\,pm = 1\,Å$; énergie : quelques centaines de $kJ \cdot mol^{-1}$, soit quelques eV par liaison.
- Une liaison multiple est plus courte et plus forte qu'une liaison simple entre les mêmes atomes, mais la liaison double ne vaut pas deux liaisons simples : la seconde liaison est plus fragile (réactivité des

alcènes).

- La longueur d'une liaison H–X augmente quand on descend la colonne des halogènes (atome plus gros) et son énergie diminue.

I.3 Règles du duet et de l'octet

Règles du duet et de l'octet R

Dans les molécules et les ions, chaque atome tend à acquérir la configuration électronique du gaz noble qui le suit :

- l'hydrogène s'entoure d'un doublet (**règle du duet**) ;
- les atomes de la 2e période s'entourent de **quatre doublets** (**règle de l'octet**) ; ils peuvent en avoir moins (lacune), **jamais plus**.

Un atome possédant $N_v \geq 4$ électrons de valence forme donc en général $x = 8 - N_v$ liaisons : C (4), N (3), O (2), halogènes (1). La règle s'applique aussi aux ions : N^+ ($N_v = 4$) en forme 4, O^- ($N_v = 7$) une seule.

☞ **Exercices d'application**

EXERCICE 1 **Valence des atomes** ✦✧✧✧✧

Q-1) Combien de liaisons covalentes forment usuellement S, P, Br et Si ? Justifier.

Q-2) Quelle est la valence de l'azote dans NH_4^+ et dans NH_2^- ?

Correction

Q-1) S ($3s^2\,3p^4$, $N_v = 6$) : 2 ; P ($N_v = 5$) : 3 ; Br ($N_v = 7$) : 1 ; Si ($N_v = 4$) : 4, en appliquant $x = 8 - N_v$ (ces atomes de la 3e période ou au-delà peuvent toutefois en former davantage, voir II.4).

Q-2) Dans NH_4^+, N^+ a 4 électrons de valence : 4 liaisons ; dans NH_2^-, N^- en a 6 : 2 liaisons et deux doublets non liants.

II Schémas de Lewis des molécules et des ions

II.1 Méthode

☞ **Méthode — Établir un schéma de Lewis** M

1. Compter le nombre total d'électrons de valence $N_e = \sum N_v - z$ (z : charge de l'entité, à retrancher pour un cation, à ajouter en valeur absolue pour un anion) et en déduire le nombre de doublets $D = N_e/2$; si N_e est impair, il reste un électron célibataire.
2. Disposer les atomes : les atomes centraux (souvent les moins électronégatifs, de plus grande valence, jamais H) sont entourés des atomes terminaux. Les relier par des liaisons simples.
3. Compléter l'octet (le duet) des atomes terminaux avec des doublets non liants, puis placer les doublets restants sur les atomes centraux.
4. Si un atome central n'a pas son octet, transformer des doublets non liants voisins en liaisons multiples.

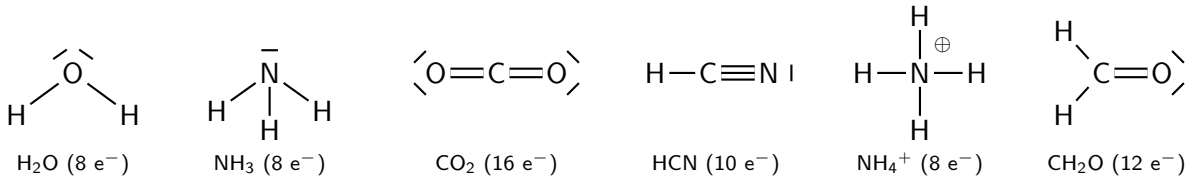
5. Calculer les **charges formelles** et vérifier : nombre total de doublets, octets, somme des charges formelles égale à z.

Définition — Charge formelle R

Pour attribuer des électrons à chaque atome, on considère qu'un doublet non liant lui appartient en propre et qu'un doublet liant est partagé équitablement. Si N_{nl} est le nombre d'électrons non liants de l'atome et N_ℓ le nombre d'électrons de ses liaisons :

$$z_F = N_v - N_{nl} - \frac{N_\ell}{2}$$

Ce n'est pas une charge réelle : l'atome ne devient pas un ion. Entre plusieurs schémas, on retient de préférence celui qui comporte **le moins de charges formelles**, les charges négatives étant portées par les atomes les **plus électronégatifs**.

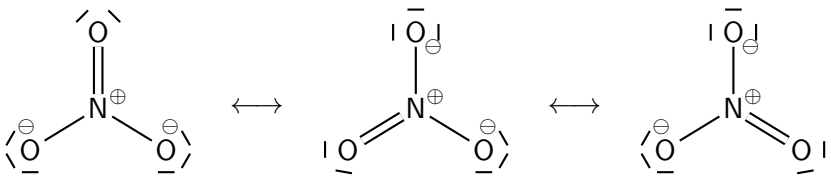


Exemples de schémas de Lewis ; toutes les charges formelles sont nulles sauf celle de l'azote de NH_4^+.

Exemple détaillé : l'ion sulfite SO_3^{2-}. $N_e = 6 + 3\times 6 + 2 = 26$ électrons, soit 13 doublets. S central lié à trois O (3 doublets), chaque O complété par 3 doublets non liants (9 doublets), il reste un doublet non liant sur S. Charges formelles : $z_F(\mathrm{O}) = 6 - 6 - 1 = -1$ pour chaque O et $z_F(\mathrm{S}) = 6 - 2 - 3 = +1$: somme -2, correcte. On peut réduire le nombre de charges en formant une double liaison S=O (S, de la 3e période, peut dépasser l'octet) : S neutre, deux O porteurs de -1. Les charges négatives sont bien sur les atomes les plus électronégatifs.

II.2 Plusieurs schémas pour une même entité

Il arrive que plusieurs schémas de Lewis équivalents puissent être écrits, qui ne diffèrent que par la position de doublets. C'est le cas de l'ion nitrate NO_3^- (24 électrons, 12 doublets) : N central, une liaison N=O et deux liaisons N−O, avec $z_F(\mathrm{N}) = +1$ et -1 sur les deux O simplement liés ; la double liaison peut être placée sur l'un quelconque des trois O.

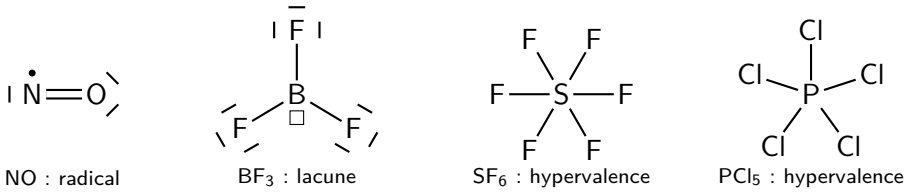


Expérimentalement, les trois liaisons N–O ont la même longueur ($124\,\mathrm{pm}$), intermédiaire entre celle d'une liaison simple et d'une liaison double : la structure réelle est une sorte de moyenne des trois schémas (la théorie de la mésomérie est hors programme). De même, les deux liaisons O–O de l'ozone O_3 sont identiques.

II.3 Limites de la règle de l'octet

Exceptions à la règle de l'octet R

- **Radicaux** : entités possédant un nombre impair d'électrons, donc un électron **célibataire** (NO, 11 électrons ; NO_2, 17 ; $HO^\bullet$, $Cl^\bullet$). Ils sont très réactifs (mécanismes en chaîne, CI2).
- **Lacune électronique** : certains atomes du bloc s ou de la colonne 13 sont entourés de moins de quatre doublets (BF_3, $AlCl_3$, $BeCl_2$). Ce sont des **acides de Lewis** : ils acceptent un doublet. Inversement, une entité possédant un doublet non liant disponible (NH_3, H_2O, Cl^-) est une **base de Lewis**.
- **Hypervalence** : à partir de la 3e période, un atome peut s'entourer de plus de quatre doublets (PCl_5 : 5 doublets ; SF_6 : 6 doublets). C'est impossible pour un atome de la 2e période : NCl_5 et OF_6 n'existent pas.



NO : radical — BF_3 : lacune — SF_6 : hypervalence — PCl_5 : hypervalence

Radical, lacune électronique et hypervalence (doublets non liants des halogènes omis pour SF_6 et PCl_5).

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Ne pas oublier la charge d'un ion dans le décompte des électrons, ni de placer les charges formelles sur le schéma.
- Un atome de la 2e période (C, N, O, F) ne dépasse jamais l'octet : un schéma où N porte cinq liaisons est faux.
- La règle de l'octet n'a de sens que pour les éléments des blocs s et p ; elle ne s'applique pas aux métaux de transition.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 **Schémas de Lewis de molécules** ✦✦✧✧✧

Établir les schémas de Lewis de CO_2, CH_2O (méthanal), $SOCl_2$ (S central), CO et du radical NO, avec les charges formelles.

Correction

CO_2 : 16 électrons, 8 doublets : $\overline{\mathrm{O}}{=}\mathrm{C}{=}\overline{\mathrm{O}}$, deux doublets non liants sur chaque O, charges nulles.
CH_2O : 12 électrons, 6 doublets : C lié à deux H et doublement lié à O, qui porte deux doublets non liants (figure ci-dessus).
$SOCl_2$: $6+6+14=26$ électrons, 13 doublets. S lié à O et aux deux Cl, un doublet non liant sur S ; avec des liaisons simples, $z_F(\mathrm{S})=+1$ et $z_F(\mathrm{O})=-1$; S étant hypervalent possible, on préfère le schéma avec une double liaison S=O, sans charge formelle.
CO : 10 électrons, 5 doublets : $|\mathrm{C}{\equiv}\mathrm{O}|$, avec $z_F(\mathrm{C})=-1$ et $z_F(\mathrm{O})=+1$ (seul schéma respectant l'octet des deux atomes).
NO : 11 électrons, 5 doublets et un électron célibataire : $\mathbb{N}{=}\mathrm{O}$, avec un doublet non liant sur N et deux sur O ; l'électron célibataire est placé sur l'azote, moins électronégatif.

EXERCICE 3 **Schémas de Lewis d'ions** ✦✦✧✧✧

Établir les schémas de Lewis de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-, de l'ion hypochlorite ClO^- et de l'ion oxonium H_3O^+.

Correction

HCO_3^- : $1+4+18+1=24$ électrons, 12 doublets. C central lié à trois O ; l'un porte H ; une double liaison C=O ; l'oxygène simplement lié sans H porte trois doublets non liants et la charge -1.
ClO^- : $7+6+1=14$ électrons, 7 doublets : $|\overline{Cl}-\overline{O}|^{\ominus}$, trois doublets non liants sur chaque atome, charge -1 sur O (plus électronégatif).
H_3O^+ : $3+6-1=8$ électrons, 4 doublets : O lié à trois H avec un doublet non liant, $z_F(O)=6-2-3=+1$.

III Géométrie des molécules : méthode VSEPR

III.1 Principe

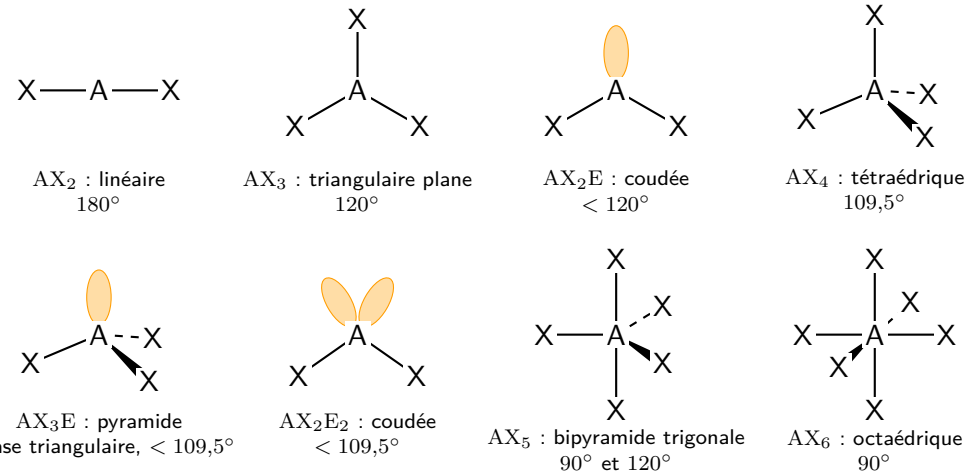
Définition — Méthode VSEPR (Gillespie et Nyholm, 1957) R

Autour d'un atome central A, les doublets d'électrons de la couche de valence (liants et non liants) se **repoussent** et adoptent la disposition qui **minimise leurs répulsions** : ils s'éloignent le plus possible les uns des autres (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*). On note AX_nE_m l'entité où A est lié à n atomes X et porte m doublets non liants E. Une liaison multiple compte comme **un seul domaine** (une seule direction).

Figure de répulsion et géométrie R

Les $n+m$ domaines se placent aux sommets d'une figure régulière centrée sur A : segment ($n+m=2$), triangle équilatéral (3), tétraèdre (4), bipyramide à base triangulaire (5), octaèdre (6). La **géométrie de la molécule** est décrite par la position des seuls **atomes** (les doublets non liants sont « invisibles »).

III.2 Les géométries au programme



Géométries VSEPR (triangle plein : liaison vers l'avant ; pointillés : vers l'arrière ; lobe orange : doublet non liant).

$n+m$	Formule	Figure de répulsion	Géométrie	Exemples (angle)
2	AX_2	linéaire	linéaire	CO_2, HCN, $BeCl_2$ ($180°$)
3	AX_3	triangle	triangulaire plane	BF_3, CO_3^{2-}, CH_2O ($120°$)
3	AX_2E	triangle	coudée	SO_2 ($119°$), NO_2^- ($115°$)
4	AX_4	tétraèdre	tétraédrique	CH_4, NH_4^+ ($109{,}5°$)
4	AX_3E	tétraèdre	pyramidale	NH_3 ($107°$), H_3O^+
4	AX_2E_2	tétraèdre	coudée	H_2O ($104{,}5°$), H_2S
5	AX_5	bipyramide trigonale	bipyramide trigonale	PCl_5 ($90°$ et $120°$)
6	AX_6	octaèdre	octaédrique	SF_6 ($90°$)

☞ Méthode — Prévoir une géométrie M

1. Établir le schéma de Lewis et repérer l'atome central.
2. Compter n (atomes liés, une liaison multiple comptant pour un) et m (doublets non liants de l'atome central) : formule AX_nE_m.
3. En déduire la figure de répulsion ($n+m$), puis la géométrie des atomes, et estimer les angles en tenant compte des raffinements ci-dessous.

III.3 Écarts aux angles idéaux

Raffinements de Gillespie R

- Un doublet non liant, attiré par le seul noyau de A, est plus proche de A et plus étalé qu'un doublet liant : il est plus répulsif. Les répulsions se classent E/E > E/X > X/X. Les angles $\widehat{XAX}$ diminuent quand m augmente : CH_4 ($109{,}5°$) > NH_3 ($107°$) > H_2O ($104{,}5°$).
- Une liaison multiple, plus riche en électrons, est plus répulsive qu'une liaison simple : dans CH_2O, $\widehat{HCH} \approx 116° < 120°$.
- Si l'atome **central** est plus électronégatif, il attire les doublets liants, qui se rapprochent et se repoussent davantage : $\widehat{HOH} = 104{,}5° > \widehat{HSH} = 92° > \widehat{HSeH} = 91°$.
- Si les atomes **périphériques** sont plus électronégatifs, ils éloignent les doublets liants de A, qui se repoussent moins : $\widehat{FNF} = 102° < \widehat{HNH} = 107°$; $\widehat{FOF} = 103° < \widehat{HOH}$.

III.4 Atomes hypervalents porteurs de doublets non liants

Lorsque l'atome central (3e période ou au-delà, brome, iode, xénon) est entouré de 5 ou 6 domaines dont certains sont non liants, ceux-ci occupent les positions qui minimisent les répulsions : les positions **équatoriales** de la bipyramide trigonale (où ils n'ont que deux voisins à $90°$), et des positions opposées de l'octaèdre.

Formule	Figure de répulsion	Géométrie	Exemple
AX_4E	bipyramide trigonale	bascule (« balançoire »)	SF_4
AX_3E_2	bipyramide trigonale	en T	ClF_3
AX_2E_3	bipyramide trigonale	linéaire	I_3^-, XeF_2
AX_5E	octaèdre	pyramide à base carrée	BrF_5
AX_4E_2	octaèdre	plan carré	XeF_4

☞ Exercices d'application

EXERCICE 4 **Géométries** ✦✦✧✧✧

Pour CH_2O, SO_2, H_3O^+, PCl_3, CO_3^{2-}, $SiCl_4$ et $SOCl_2$, donner la formule VSEPR et la géométrie.

Correction

CH_2O : AX_3, triangulaire plane ; SO_2 (18 électrons, S avec un doublet non liant) : AX_2E, coudée ; H_3O^+ : AX_3E, pyramidale ; PCl_3 : AX_3E, pyramidale ; CO_3^{2-} (24 électrons) : AX_3, triangulaire plane ; $SiCl_4$: AX_4, tétraédrique ; $SOCl_2$: AX_3E, pyramidale.

EXERCICE 5 **Les ions de l'azote et de l'oxygène** ✦✦✦✧✧

On donne les angles $\widehat{ONO}$: $180°$, $134°$ et $115°$. Les attribuer à NO_2^+, NO_2 et NO_2^- en justifiant.

Correction

NO_2^+ (16 électrons) : pas d'électron non liant sur N, AX_2, linéaire : $180°$. NO_2 (17 électrons) : un électron célibataire sur N, domaine peu répulsif : $134°$. NO_2^- (18 électrons) : un doublet non liant, AX_2E : $115°$. Plus le domaine non liant est occupé, plus il repousse les liaisons et ferme l'angle.

IV Polarité des molécules

IV.1 Liaison polarisée

Définition — Liaison polarisée R

Dans une liaison entre deux atomes d'électronégativités différentes, le doublet liant est attiré vers l'atome le plus électronégatif, qui porte une **charge partielle** $-\delta e$ $(0 < \delta < 1)$, l'autre portant $+\delta e$: la liaison est **polarisée**. Elle constitue un **dipôle électrique** de moment

$$\vec{p} = \delta e \, \overrightarrow{NP}$$

où N et P sont les centres des charges négative et positive (convention des physiciens : $\vec{p}$ est orienté du $-$ vers le $+$). L'unité usuelle est le debye : $1\,\mathrm{D} = 3{,}336 \times 10^{-30}\,\mathrm{C \cdot m}$.

Nature de la liaison R

- $\Delta\chi \lesssim 0{,}4$: liaison covalente pas ou peu polarisée (C−H, C−C) ;
- $0{,}4 \lesssim \Delta\chi \lesssim 1{,}7$: liaison covalente polarisée (O−H, C−Cl, C=O) ;
- $\Delta\chi \gtrsim 1{,}7$: liaison à caractère ionique dominant (NaCl).

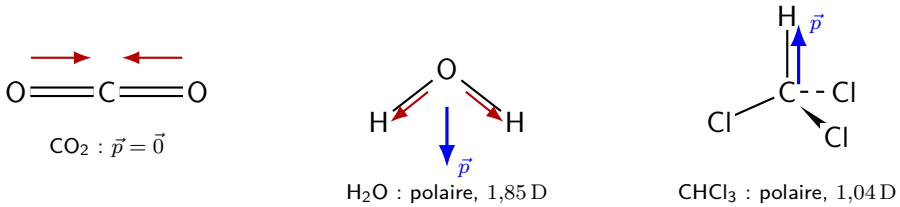
En pratique, les liaisons faisant intervenir un halogène ou l'oxygène sont presque toujours polarisées, celles avec l'azote souvent, la liaison C−H jamais.

Exemple : pourcentage ionique de HCl. $p = 1{,}08\,\mathrm{D}$ et $d = 127\,\mathrm{pm}$. Si la liaison était purement ionique ($\delta = 1$), on aurait $p_{\text{ion}} = ed = 2{,}03 \times 10^{-29}\,\mathrm{C \cdot m} = 6{,}1\,\mathrm{D}$. D'où $\delta = \frac{1{,}08}{6{,}1} \approx 0{,}18$: la liaison est ionique à $18\,\%$.

IV.2 Molécule polaire

Moment dipolaire d'une molécule R

En première approximation, le moment dipolaire d'une molécule est la **somme vectorielle** des moments de ses liaisons (et des contributions des doublets non liants). Il dépend donc de la **géométrie** : une molécule ayant des liaisons polarisées est **apolaire** si ses moments de liaison se compensent par symétrie (CO_2, BF_3, CH_4, CCl_4, SF_6, C_6H_6).



CO_2 : $\vec{p} = \vec{0}$ — H_2O : polaire, $1{,}85\,\mathrm{D}$ — $CHCl_3$: polaire, $1{,}04\,\mathrm{D}$

Somme vectorielle des moments de liaison (orientés de $-\delta$ vers $+\delta$).

Molécule	HF	HCl	HBr	HI	H_2O	NH_3	$CHCl_3$	CO_2, CCl_4
p (D)	1,82	1,08	0,82	0,44	1,85	1,47	1,04	0

Remarque

Les chimistes représentent souvent le moment dipolaire par une flèche dirigée du $+$ vers le $-$, c'est-à-dire en sens inverse. On adopte ici la convention des physiciens, cohérente avec le dipôle électrostatique étudié en EM1.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Une molécule dont toutes les liaisons sont polarisées n'est pas forcément polaire : seule la somme vectorielle compte.
- Inversement, une molécule formée d'atomes identiques peut être polaire si les charges formelles diffèrent d'un atome à l'autre : c'est le cas de l'ozone O_3 ($p = 0{,}53\,\mathrm{D}$).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 6 Moment dipolaire de l'eau ✦✦✧✧✧

Le moment dipolaire de l'eau vaut $1{,}85\,\mathrm{D}$ et $\widehat{\mathrm{HOH}} = 104{,}5°$. Calculer le moment de la liaison O−H, puis la charge partielle δ sachant que $d(\mathrm{O{-}H}) = 96\,\mathrm{pm}$.

Correction

Par symétrie, $p = 2\,p_{\mathrm{OH}} \cos\frac{104{,}5°}{2}$, d'où $p_{\mathrm{OH}} = \frac{1{,}85}{2\cos 52{,}25°} = 1{,}51\,\mathrm{D} = 5{,}0\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$ et $\delta = \frac{p_{\mathrm{OH}}}{ed} = \frac{5{,}0\times10^{-30}}{1{,}60\times10^{-19}\times96\times10^{-12}} \approx 0{,}33$.

EXERCICE 7 Isomères du 1,2-dichloroéthène ★★✧✧✧

Le 1,2-dichloroéthène ClHC=CHCl existe sous deux formes, Z (atomes de chlore du même côté de la double liaison) et E (de part et d'autre).

Q-1) Préciser la géométrie autour de chaque carbone. Dessiner les deux isomères.

Q-2) Lequel est polaire ? En déduire lequel bout à $60\,°\mathrm{C}$ et lequel à $48\,°\mathrm{C}$ (AT3).

Correction

Q-1) Chaque carbone est $\mathrm{AX_3}$: molécule plane, angles voisins de $120°$.

Q-2) Dans l'isomère E, les moments C−Cl sont opposés : $\vec{p} = \vec{0}$. L'isomère Z est polaire ($p \approx 1{,}9\,\mathrm{D}$) : il subit des interactions de Keesom supplémentaires et bout à la plus haute température ($60\,°\mathrm{C}$).

V Synthèse

★ À retenir

- Liaison covalente : doublet partagé ; $\sim 100\,\mathrm{pm}$; quelques centaines de $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$; liaison multiple plus courte et plus forte.
- Duet (H), octet (2e période, jamais dépassé) ; $x = 8 - N_v$ liaisons ; exceptions : radicaux, lacunes (acides de Lewis), hypervalence (3e période et au-delà).
- Lewis : $D = \frac{1}{2}\left(\sum N_v - z\right)$ doublets ; $z_F = N_v - N_{nl} - \frac{N_\ell}{2}$; minimiser les charges formelles, charges − sur les atomes électronégatifs.
- VSEPR $\mathrm{AX}_n\mathrm{E}_m$: $n + m = 2, 3, 4, 5, 6$ donne segment, triangle, tétraèdre, bipyramide trigonale, octaèdre ; répulsions E/E > E/X > X/X.
- $\Delta\chi$: liaison polarisée, $\vec{p} = \delta e \overrightarrow{NP}$ (du − vers le +), $1\,\mathrm{D} = 3{,}34 \times 10^{-30}\,\mathrm{C \cdot m}$; moment moléculaire = somme vectorielle.

VI Exercices d'approfondissement

EXERCICE 8 Molécules hypervalentes ★★★✧✧

Pour PCl_5, SF_4, ClF_3, I_3^-, XeF_4 et SF_6 :

Q-1) Déterminer le nombre de doublets autour de l'atome central et la formule VSEPR.

Q-2) En déduire la géométrie. Ces entités sont-elles polaires ?

Correction

Q-1) PCl_5 : 40 électrons, P entouré de 5 doublets liants : $\mathrm{AX_5}$. SF_4 : 34 électrons, 4 liaisons et 1 doublet non liant sur S : $\mathrm{AX_4E}$. ClF_3 : 28 électrons : $\mathrm{AX_3E_2}$. I_3^- : 22 électrons, I central avec 2 liaisons et 3 doublets non liants : $\mathrm{AX_2E_3}$. XeF_4 : 36 électrons : $\mathrm{AX_4E_2}$. SF_6 : 48 électrons : $\mathrm{AX_6}$.

Q-2) PCl_5 : bipyramide trigonale, apolaire ; SF_4 : bascule (doublet en position équatoriale), polaire ; ClF_3 : en T, polaire ; I_3^- : linéaire (trois doublets équatoriaux), apolaire ; XeF_4 : plan carré, apolaire ; SF_6 : octaèdre, apolaire.

EXERCICE 9 Monoxyde de carbone et ion cyanure

★★★☆☆

Q-1) Le schéma de Lewis de CO respectant l'octet porte des charges formelles. Le moment dipolaire de CO est très faible ($0{,}11\,\mathrm{D}$) alors que $\chi(\mathrm{O}) > \chi(\mathrm{C})$: proposer une explication.

Q-2) L'ion cyanure CN^- est isoélectronique de CO. Écrire son schéma de Lewis. Pourquoi CO et CN^- se lient-ils aux cations métalliques (hémoglobine, complexes) par l'atome de carbone ?

Correction

Q-1) $|\mathrm{C}{\equiv}\mathrm{O}|$ avec $z_F(\mathrm{C}) = -1$ et $z_F(\mathrm{O}) = +1$. La polarisation de la liaison (densité électronique déplacée vers O) et la répartition des charges formelles (excès électronique sur C) ont des effets opposés, qui se compensent presque : moment quasi nul.

Q-2) $[|\mathrm{C}{\equiv}\mathrm{N}|]^-$ avec la charge formelle -1 sur C. Le doublet non liant du carbone, porté par l'atome le moins électronégatif et chargé négativement, est le plus disponible : C est le site base de Lewis, d'où la toxicité de CO et CN^-, qui se fixent au fer de l'hémoglobine.

EXERCICE 10 Ammoniac et trifluorure d'azote

★★★☆☆

NH_3 ($p = 1{,}47\,\mathrm{D}$) et NF_3 ($p = 0{,}23\,\mathrm{D}$) ont la même géométrie. $\chi(\mathrm{N}) = 3{,}04$, $\chi(\mathrm{H}) = 2{,}20$, $\chi(\mathrm{F}) = 3{,}98$.

Q-1) Donner cette géométrie et comparer les angles de liaison.

Q-2) Orienter les moments des liaisons. Le doublet non liant de l'azote apporte une contribution dirigée du doublet vers N. Expliquer la différence entre les deux moments.

Correction

Q-1) $\mathrm{AX_3E}$: pyramide à base triangulaire ; $\widehat{\mathrm{FNF}} = 102° < \widehat{\mathrm{HNH}} = 107°$ (atomes périphériques plus électronégatifs).

Q-2) Dans NH_3, N est le pôle négatif : chaque moment N–H est dirigé de N vers H, la somme pointe de N vers la base de la pyramide, dans le même sens que la contribution du doublet : les effets s'ajoutent. Dans NF_3, les moments N–F pointent de F vers N et s'opposent à la contribution du doublet : moment résultant faible.

EXERCICE 11 L'ion carbonate : une liaison « et un tiers »

★★★☆☆

Dans CO_3^{2-}, les trois liaisons C–O mesurent $129\,\mathrm{pm}$; une liaison simple C–O mesure $143\,\mathrm{pm}$ et une double $120\,\mathrm{pm}$.

Q-1) Écrire un schéma de Lewis de l'ion avec les charges formelles. Combien de schémas équivalents existe-t-il ?

Q-2) Interpréter l'égalité des longueurs de liaison. Quel est l'indice de liaison moyen ?

Q-3) Prévoir la géométrie de l'ion et la répartition de sa charge.

Correction

Q-1) 24 électrons, 12 doublets : C central, une double liaison C=O et deux simples $\mathrm{C{-}O^-}$. Trois schémas équivalents (la double liaison peut être sur chacun des O).

Q-2) La structure réelle est une moyenne des trois schémas : chaque liaison est simple dans deux d'entre eux et double dans un, d'où un indice moyen $\frac{4}{3}$ et une longueur intermédiaire.

Q-3) $\mathrm{AX_3}$: triangle équilatéral plan ; la charge -2 se répartit sur les trois atomes d'oxygène ($-\frac{2}{3}$ chacun en moyenne).

VII Classiques des concours

EXERCICE 12 Les oxydes d'azote et l'ozone

★★★★☆

Q-1) Écrire les schémas de Lewis de NO et de NO_2. Que peut-on dire de ces espèces ? Justifier la dimérisation $2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$.

Q-2) Écrire les deux schémas de Lewis de l'ozone O_3 respectant l'octet. Les deux liaisons O–O mesurent $128\,\mathrm{pm}$ alors qu'une liaison simple mesure $148\,\mathrm{pm}$ et une double $121\,\mathrm{pm}$: commenter.

Q-3) Prévoir la géométrie de O_3. L'ozone est-il polaire ? Justifier.

Q-4) Dans la stratosphère, l'ozone est détruit par les radicaux chlorés selon le cycle $Cl^\bullet + O_3 \longrightarrow ClO^\bullet + O_2$ puis $ClO^\bullet + O \longrightarrow Cl^\bullet + O_2$. Quel est le rôle de $Cl^\bullet$? Écrire le schéma de Lewis de $ClO^\bullet$.

Correction

Q-1) NO : 11 électrons, $\mathrm{N}\!=\!\mathrm{O}$; NO_2 : 17 électrons, N central lié à deux O, un électron célibataire sur N. Ce sont des radicaux. Deux radicaux NO_2 associent leurs électrons célibataires pour former une liaison N–N : N_2O_4, où toutes les octets sont satisfaits.

Q-2) $\mathrm{O}\!=\!\mathrm{O}^{\oplus}\!-\!\mathrm{O}^{\ominus}$ et $\mathrm{O}^{\ominus}\!-\!\mathrm{O}^{\oplus}\!=\!\mathrm{O}$ (18 électrons, 9 doublets). Les deux liaisons sont identiques et de longueur intermédiaire : la structure réelle est une moyenne des deux schémas.

Q-3) L'atome central porte un doublet non liant : AX_2E, coudée ($117°$). L'atome central porte une charge formelle $+1$, les atomes externes $-\frac{1}{2}$ en moyenne : le barycentre des charges négatives est décalé, la molécule est polaire ($p = 0{,}53\,\mathrm{D}$) bien que formée d'atomes identiques.

Q-4) $Cl^\bullet$ est consommé puis régénéré : c'est un catalyseur (cycle de propagation d'une réaction en chaîne, Cl2). $ClO^\bullet$: 13 électrons, 6 doublets et un électron célibataire : $|\overline{\mathrm{Cl}}\!-\!\overline{\mathrm{O}}\cdot$ (trois doublets non liants sur Cl, deux doublets et l'électron célibataire sur O).

EXERCICE 13 Le phosphore et ses composés

★★★★☆

Le phosphore ($Z = 15$) existe notamment sous forme de phosphore blanc P_4, très réactif, qui s'enflamme spontanément à l'air.

Q-1) Combien de liaisons le phosphore forme-t-il en respectant l'octet ? Pourquoi peut-il en former cinq, contrairement à l'azote ?

Q-2) La molécule P_4 est un tétraèdre régulier dont les sommets sont les atomes de phosphore. Écrire son schéma de Lewis. Comparer l'angle P–P–P à l'angle prévu par la méthode VSEPR ; expliquer la grande réactivité du phosphore blanc.

Q-3) Donner la géométrie de PCl_3 et de PCl_5. Pourquoi NCl_5 n'existe-t-il pas ?

Q-4) Dans PCl_5, les liaisons axiales ($214\,\mathrm{pm}$) sont plus longues que les liaisons équatoriales ($202\,\mathrm{pm}$). Proposer une explication.

Q-5) Écrire un schéma de Lewis de l'ion phosphate PO_4^{3-} respectant l'octet, puis un schéma avec une double liaison P=O. Géométrie ? Nombre d'oxydation de P ?

Q-6) Le chlorure de phosphoryle $POCl_3$ est-il polaire ?

Correction

Q-1) $[\mathrm{Ne}]\,3s^2\,3p^3$: trois électrons célibataires, donc trois liaisons et un doublet non liant. P, de la 3e période, plus volumineux, peut s'entourer de plus de quatre doublets (hypervalence), ce qui est impossible pour N.

Q-2) Chaque P est lié aux trois autres et porte un doublet non liant ($\mathrm{AX_3E}$). L'angle P–P–P vaut $60°$, très inférieur aux $100°$ environ attendus : liaisons très tendues, donc fragiles, d'où la grande réactivité.

Q-3) PCl_3 : $\mathrm{AX_3E}$, pyramidale ; PCl_5 : $\mathrm{AX_5}$, bipyramide trigonale. N, de la 2e période, ne peut s'entourer de cinq doublets.

Q-4) Un doublet liant axial a trois voisins à $90°$, un équatorial seulement deux : les doublets axiaux sont plus repoussés, d'où des liaisons axiales plus longues.

Q-5) Octet : P (charge formelle $+1$) lié à quatre O porteurs de -1 ; avec une double liaison P=O, P neutre et trois O chargés -1 (quatre schémas équivalents). $\mathrm{AX_4}$: tétraèdre régulier. n.o.$(\mathrm{P}) = +\mathrm{V}$.

Q-6) $\mathrm{AX_4}$, tétraèdre déformé : les moments des liaisons P=O et P−Cl ne se compensent pas, la molécule est polaire.