LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

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

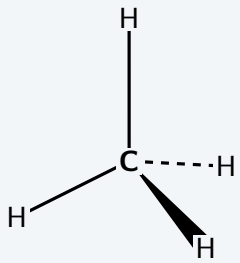
FICHE RÉSUMÉ

AT2

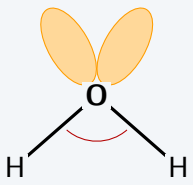
STRUCTURE DE LA MATIÈRE

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

Dans le modèle de **Lewis**, une liaison covalente est un doublet d'électrons mis en commun ; les atomes des périodes 2 et 3 tendent à s'entourer de quatre doublets (**octet**). La méthode **VSEPR** déduit la géométrie autour d'un atome central de la répulsion entre ses $n+m$ domaines électroniques ($\mathrm{AX}_n\mathrm{E}_m$). Les différences d'**électronégativité** polarisent les liaisons, et la géométrie décide si les moments de liaison s'additionnent (molécule **polaire**) ou se compensent.

I La liaison covalente : modèle de Lewis

Définition — Liaison covalente et symboles de Lewis R

- **Liaison covalente** : mise en commun d'un doublet d'électrons entre deux atomes, chacun apportant un électron ($\mathrm{A}^{\bullet} + {}^{\bullet}\mathrm{B} \rightarrow \mathrm{A}{-}\mathrm{B}$). Liaison simple, double ou triple : 1, 2 ou 3 doublets liants.
- **Liaison de coordination (dative)** : les deux électrons viennent du même atome ; une lacune rencontre un doublet : $\mathrm{A}\square + |\mathrm{B} \rightarrow \overset{\ominus}{\mathrm{A}}{-}\overset{\oplus}{\mathrm{B}}$ (acide et base de Lewis).
- Symboles : doublet liant A–B ; doublet **non liant** (libre) : tiret porté par l'atome ; **électron célibataire** : point ; **lacune électronique** : rectangle vide.

Règles du duet et de l'octet R

Dans une entité, chaque atome tend à acquérir la structure électronique du gaz noble le plus proche : H s'entoure de 2 électrons (**duet**), les atomes des périodes 2 et 3 de 8 électrons, soit 4 doublets (**octet**). D'où les valences usuelles : H 1, C 4, N 3, O 2, halogènes 1.

Liaison	H–H	C–H	O–H	C–C	C=C	C≡C	C–O	C=O	N≡N
Longueur (pm)	74	109	96	154	134	120	143	120	110
Énergie ($\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$)	436	413	463	348	614	839	358	745	945

II Schémas de Lewis des molécules et des ions

Décompte des électrons et charges formelles R

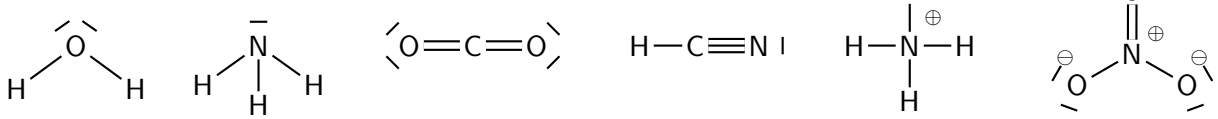
Pour une entité $[\mathrm{X}_1 \ldots \mathrm{X}_N]^z$:

$$N_v = \sum_{i=1}^{N} n_v(\mathrm{X}_i) - z \qquad P = E\left(\frac{N_v}{2}\right) \text{ doublets à placer} \qquad z_F = n_v - N_{nl} - \frac{N_\ell}{2}$$

n_v : électrons de valence de l'atome isolé ; N_{nl} : électrons non liants qu'il porte ; N_ℓ : électrons de ses liaisons ($z_F = n_v - [\text{nb de doublets liants} + 2 \times \text{nb de doublets libres}]$). On doit avoir $\sum_i z_{F,i} = z$. Si N_v est impair, il reste un électron célibataire (radical).

☞ Méthode — Écrire un schéma de Lewis M

1. Calculer N_v et le nombre P de doublets à placer.
2. Disposer les atomes : atome central souvent le moins électronégatif, de plus grande valence, jamais H ; placer un doublet liant entre atomes liés.
3. Compléter les octets des atomes terminaux par des doublets libres, puis placer les doublets restants sur l'atome central.
4. S'il y a un problème d'octet, transformer des doublets libres voisins en liaisons multiples (deux charges opposées adjacentes $\overset{\ominus}{\mathrm{X}}-\overset{\oplus}{\mathrm{Y}} \Rightarrow \mathrm{X}=\mathrm{Y}$).
5. Calculer les charges formelles et vérifier leur somme. On retient le schéma qui comporte **le moins de charges formelles**, les charges négatives étant sur les atomes **les plus électronégatifs**. Plusieurs schémas équivalents peuvent coexister (NO_3^-, CO_3^{2-} : la mésomérie est hors programme).



H_2O (8 e^-) — NH_3 (8 e^-) — CO_2 (16 e^-) — HCN (10 e^-) — NH_4^+ (8 e^-) — NO_3^- (24 e^-)

Limites de la règle de l'octet R

- **Radicaux** : nombre impair d'électrons, un électron célibataire : NO (11 e^-), NO_2 (17 e^-), $HO^\bullet$, $Cl^\bullet$; très réactifs.
- **Lacune électronique** (moins de 4 doublets, colonnes 2 et 13) : BF_3, $AlCl_3$, $BeCl_2$: acides de Lewis.
- **Hypervalence** (plus de 4 doublets, à partir de la 3e période : P, S, Cl, Br, I, Xe) : PCl_5 (5 doublets), SF_6 (6 doublets).

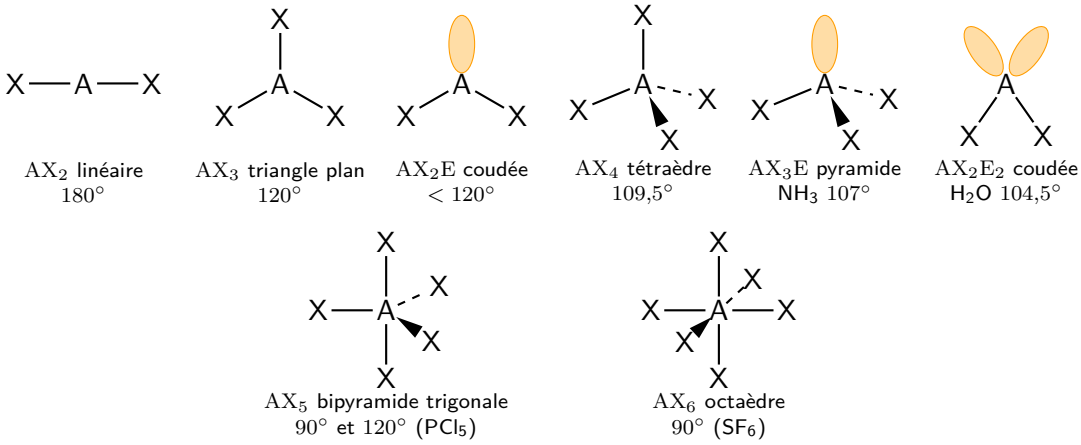
III Géométrie des molécules : méthode VSEPR

Définition — Méthode VSEPR (Gillespie) R

Autour de l'atome central A, les domaines électroniques (doublets liants et non liants) se **repoussent** et adoptent la disposition qui minimise leurs répulsions. On note AX_nE_m : A lié à n atomes X et portant m doublets libres (ou électrons célibataires) E ; une liaison multiple compte pour **un seul** domaine.

1. Schéma de Lewis $\Rightarrow$ formule AX_nE_m.
2. $p = n+m$ (nombre de domaines) $\Rightarrow$ figure de répulsion : linéaire (2), triangulaire (3), tétraédrique (4), bipyramide à base triangulaire (5), octaédrique (6).
3. On « masque » les doublets libres : la géométrie de la molécule est celle des seuls atomes (coudée, pyramidale…). Pour $p = 5$, les doublets libres se placent en position **équatoriale**.

Astuce (entité sans hydrogène, atomes périphériques à l'octet) : $N_v = 8n + 2m$: n = quotient et m = reste/2 de la division de N_v par 8. Ex. : SO_2, $18 = 8 \times 2 + 2$: AX_2E.



AX_2 linéaire 180° — AX_3 triangle plan 120° — AX_2E coudée $< 120°$ — AX_4 tétraèdre 109,5° — AX_3E pyramide NH_3 107° — AX_2E_2 coudée H_2O 104,5°

AX_5 bipyramide trigonale 90° et 120° (PCl_5) — AX_6 octaèdre 90° (SF_6)

Coin plein : liaison vers l'avant ; pointillés : vers l'arrière ; lobe : doublet non liant.

★ À retenir

p	Formule	Figure de répulsion	Géométrie	Exemples (angle)
2	AX_2	linéaire	linéaire	CO_2, HCN, $BeCl_2$ ($180°$)
3	AX_3	triangulaire	triangulaire plane	BF_3, CO_3^{2-}, CH_2O ($120°$)
3	AX_2E	triangulaire	coudée	SO_2, O_3, NO_2^- ($\approx 117°$)
4	AX_4	tétraédrique	tétraédrique	CH_4, NH_4^+ ($109{,}5°$)
4	AX_3E	tétraédrique	pyramide à base triangulaire	NH_3, H_3O^+ ($107°$)
4	AX_2E_2	tétraédrique	coudée	H_2O ($104{,}5°$)
5	AX_5	bipyramide trigonale	bipyramide trigonale	PCl_5 ($90°$ et $120°$)
5	AX_4E ; AX_3E_2 ; AX_2E_3	bipyramide trigonale	bascule ; en T ; linéaire	SF_4 ; ClF_3 ; I_3^-, XeF_2
6	AX_6	octaédrique	octaédrique	SF_6 ($90°$)
6	AX_5E ; AX_4E_2	octaédrique	pyramide à base carrée ; plan carré	BrF_5 ; XeF_4

Écarts aux angles idéaux (raffinements de Gillespie) R

- Un doublet non liant, plus proche de A et plus étalé, est plus répulsif : E/E > E/X > X/X. Les angles diminuent quand m croît : CH_4 ($109{,}5°$) > NH_3 ($107°$) > H_2O ($104{,}5°$).
- Une liaison multiple est plus répulsive qu'une liaison simple ($\widehat{HCH} \approx 116°$ dans CH_2O).
- Atome central plus électronégatif : angles plus grands ($\widehat{HOH} = 104{,}5° > \widehat{HSH} = 92°$) ; atomes périphériques plus électronégatifs : angles plus petits ($\widehat{FNF} = 102° < \widehat{HNH} = 107°$).

IV Polarité des molécules

Liaison polarisée et moment dipolaire R

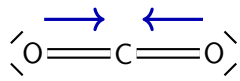
Entre deux atomes d'électronégativités différentes, le doublet liant est attiré par le plus électronégatif, qui porte $-\delta e$ ($0 < \delta < 1$), l'autre $+\delta e$:

$$\vec{p} = \delta e \, \overrightarrow{NP} \qquad \text{(de } - \text{ vers } +\text{, convention des physiciens)} \qquad 1\,\mathrm{D} = 3{,}336 \times 10^{-30}\,\mathrm{C \cdot m}$$

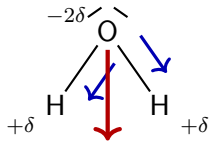
$\Delta\chi \lesssim 0{,}4$: covalente peu polarisée (C–H) ; $0{,}4 \lesssim \Delta\chi \lesssim 1{,}7$: covalente polarisée (O–H, C–Cl) ; $\Delta\chi \gtrsim 1{,}7$: caractère ionique dominant (NaCl). **Pourcentage ionique** : $\delta = \dfrac{p}{e\,d}$ (HCl : $p = 1{,}08\,\mathrm{D}$, $d = 127\,\mathrm{pm}$, $\delta \approx 18\,\%$).

Molécule polaire R

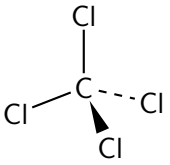
Le moment dipolaire d'une molécule est la **somme vectorielle** des moments de ses liaisons (et des doublets non liants) : il dépend de la **géométrie**. Des liaisons polarisées disposées symétriquement donnent une molécule **apolaire** : CO_2, BF_3, CH_4, CCl_4, SF_6, PCl_5.



CO_2 : $\vec{p} = \vec{0}$, apolaire



$\vec{p}$ (1,85 D)



CCl_4 : apolaire (tétraèdre)

Ordres de grandeur

- Liaison covalente : longueur $\sim 100\,\mathrm{pm}$ ($1\,\text{Å}$), énergie de quelques centaines de $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ ($\sim 4\,\mathrm{eV}$) ; une liaison multiple est plus courte et plus forte, mais C=C ne vaut pas $2\times$C−C.
- Moments dipolaires (D) : HF 1,82 ; HCl 1,08 ; HBr 0,82 ; HI 0,44 ; H_2O 1,85 ; NH_3 1,47 ; $CHCl_3$ 1,04 ; CO_2, CCl_4 0.

V Méthodes et pièges

☞ Méthode — De la formule brute à la polarité M

1. N_v, P, squelette, octets, liaisons multiples, charges formelles (schéma le plus représentatif).
2. Formule $\mathrm{AX}_n\mathrm{E}_m$ de chaque atome central, figure de répulsion, géométrie, angles (Gillespie).
3. Polarisation des liaisons ($\Delta\chi$), puis somme vectorielle des moments selon la géométrie : polaire ou apolaire.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Pour un anion, *ajouter* $|z|$ électrons ; pour un cation, les retrancher.
- Une charge formelle n'est pas une charge réelle ; ne pas confondre avec le nombre d'oxydation.
- L'octet ne peut pas être dépassé par un élément de la 2e période (C, N, O, F) ; l'hypervalence concerne la 3e période et au-delà.
- VSEPR : une liaison double ou triple compte pour **un** domaine ; la géométrie ne décrit que les atomes ($\mathrm{H_2O}$ est coudée, pas tétraédrique).
- Liaisons polarisées n'implique pas molécule polaire : raisonner sur la géométrie.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je connais les ordres de grandeur de longueur et d'énergie d'une liaison covalente.
- ☐ Je sais écrire le schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion et calculer les charges formelles.
- ☐ Je sais choisir le schéma le plus représentatif et reconnaître radicaux, lacunes, hypervalence.
- ☐ Je sais établir la formule $\mathrm{AX}_n\mathrm{E}_m$ et en déduire la géométrie ($n+m \leq 6$).
- ☐ Je sais justifier les écarts aux angles idéaux.
- ☐ Je sais prévoir la polarité d'une liaison et d'une molécule, et orienter $\vec{p}$.