

Géométrie et polarité des entités

COURS • C07 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	7
Méthodes et pièges	8
Vers le PASS	9
Exercices	9
Corrigés	10

Ce que tu dois savoir faire

- Rappeler les règles du duet et de l'octet et dénombrer les doublets liants et non liants d'un schéma de Lewis.
- Déterminer le nombre de directions de doublets autour d'un atome central à partir de son schéma de Lewis.
- Prévoir la géométrie d'une entité (linéaire, triangulaire plane, tétraédrique, pyramidale, coudée) par la méthode de répulsion des doublets.
- Justifier l'ordre de grandeur des angles de liaison (180° , 120° , $109,5^\circ$, environ 107° , environ $104,5^\circ$).
- Définir l'électronégativité et décrire son évolution dans le tableau périodique.
- Déterminer si une liaison est polarisée et placer les charges partielles δ^+ et δ^- .
- Déterminer si une molécule est polaire ou apolaire à partir de sa géométrie et de la polarisation de ses liaisons.
- Exploiter le caractère polaire d'une molécule pour interpréter une observation (déviation d'un filet liquide, choix d'un solvant).

Cours

1. Rappels : schéma de Lewis et doublets

Un **schéma de Lewis** représente tous les électrons de valence d'une entité (molécule ou ion) sous forme de **doublets** : un doublet est une paire d'électrons. Un **doublet liant**, représenté par un trait entre deux symboles, est mis en commun par deux atomes et constitue une liaison covalente simple. Une liaison double correspond à deux doublets liants partagés par les deux mêmes atomes, une liaison triple à trois. Un **doublet non liant**, représenté par un trait posé à côté d'un seul symbole, appartient en propre à un atome.

Les atomes des périodes 1 et 2 tendent à acquérir la configuration électronique stable du gaz noble le plus proche :

- **règle du duet** pour l'hydrogène : il s'entoure de 2 électrons, donc d'un seul doublet liant ;
- **règle de l'octet** pour le carbone, l'azote, l'oxygène, le fluor et le chlore : ils s'entourent de 8 électrons, soit 4 doublets (liants et non liants confondus).

Le nombre de liaisons qu'un atome forme habituellement découle de son nombre d'électrons de valence. Le carbone (4 électrons de valence) forme 4 liaisons et n'a pas de doublet non liant ; l'azote (5) forme 3 liaisons et garde 1 doublet non liant ; l'oxygène (6) forme 2 liaisons et garde 2 doublets non liants ; l'hydrogène et les halogènes (fluor, chlore) forment 1 liaison, les halogènes gardant 3 doublets non liants.

Méthode de construction. On compte le nombre total d'électrons de valence de l'entité (en retirant un électron par charge positive, en en ajoutant un par charge négative), on divise par 2 pour obtenir le nombre de doublets, on place les liaisons entre l'atome central et ses voisins, puis on répartit les doublets restants pour satisfaire l'octet de chaque atome. Par exemple, pour l'eau H_2O : $2 \times 1 + 6 = 8$ électrons, soit 4 doublets ; 2 sont liants (O-H), 2 sont non liants, portés par l'oxygène.

Certaines entités font exception. Le bore dans le trifluorure de bore BF_3 n'est entouré que de 3 doublets liants : il possède une **lacune électronique** (une case vide, notée par un petit rectangle). Dans un ion, un atome peut porter une **charge formelle** : dans l'ion oxonium H_3O^+ , l'oxygène forme 3 liaisons et garde 1 doublet non liant, il « possède » 5 électrons au lieu de 6, d'où une charge formelle + sur l'oxygène.

2. La méthode de répulsion des doublets

Principe. Les doublets d'électrons qui entourent un atome sont tous chargés négativement : ils se repoussent. Ils s'orientent donc dans l'espace de façon à être **le plus éloignés possible les uns des autres**. C'est ce principe, appelé méthode de répulsion des doublets (souvent abrégée VSEPR dans les ouvrages en anglais), qui fixe la géométrie autour de chaque atome.

On raisonne sur les **directions de doublets** autour de l'atome central :

- chaque doublet non liant compte pour une direction ;
- chaque atome voisin compte pour une direction, **que la liaison soit simple, double ou triple** : les doublets d'une liaison multiple pointent tous vers le même atome voisin, ils occupent la même région de l'espace.

Le nombre de directions (2, 3 ou 4 au lycée) fixe la **figure de répartition** des doublets : 2 directions sont opposées (angle de 180°), 3 directions pointent vers les sommets d'un triangle équilatéral (120°), 4 directions pointent vers les sommets d'un tétraèdre régulier ($109,5^\circ$).

Prévoir une géométrie

Écrire le schéma de Lewis



Compter les directions autour de l'atome central



En déduire la figure de répartition



Ne garder que les atomes pour nommer la géométrie

Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Le dernier point est essentiel : **la géométrie d'une molécule décrit la position des noyaux des atomes**, pas celle des doublets non liants. Les doublets non liants participent à la répartition (ils repoussent les autres), mais ils sont « invisibles » quand on nomme la forme de la molécule.

3. Les cinq géométries au programme

Géométrie linéaire (2 directions, 0 doublet non liant). Les deux directions sont opposées : les trois atomes sont alignés, l'angle vaut 180° . Exemple : le dioxyde de carbone $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Le carbone forme deux liaisons doubles, donc n'a que 2 voisins et aucun doublet non liant : 2 directions. Autre exemple : le cyanure d'hydrogène $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, où le carbone a 2 voisins (H et N).

Géométrie triangulaire plane (3 directions, 0 doublet non liant). L'atome central et ses trois voisins sont dans un même plan, les angles valent 120° . Exemples : BF_3 (bore entouré de 3 doublets liants et d'une lacune) ; le méthanal $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, où le carbone a 3 voisins (deux H et un O) ; chaque carbone de l'éthène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Dans le méthanal, les angles ne valent pas exactement 120° parce que la liaison double, plus riche en électrons, repousse un peu plus fort que les liaisons simples : l'angle H-C-H vaut environ 116° .

Géométrie tétraédrique (4 directions, 0 doublet non liant). L'atome central est au centre d'un tétraèdre régulier, ses quatre voisins aux sommets. Les angles valent $109,5^\circ$. Exemple type : le méthane CH_4 . Tout atome de carbone engagé dans 4 liaisons simples est **tétraédrique** : c'est la raison pour laquelle une chaîne carbonée saturée n'est pas plane mais en zigzag dans l'espace. L'ion ammonium NH_4^+ (azote lié à 4 hydrogènes, charge formelle +) est lui aussi tétraédrique.

Géométrie pyramidale (4 directions, dont 1 doublet non liant). Les quatre doublets se répartissent en tétraèdre, mais l'un des sommets est occupé par un doublet non liant. Les atomes forment alors une pyramide à base triangulaire dont l'atome central est le sommet. Exemples : l'ammoniac NH_3 , l'ion oxonium H_3O^+ . L'angle H-N-H vaut environ 107° .

Géométrie coudée (4 directions, dont 2 doublets non liants). Deux sommets du tétraèdre sont occupés par des doublets non liants : les trois atomes forment un « V ». Exemple : l'eau H_2O , angle H-O-H d'environ $104,5^\circ$. Le sulfure d'hydrogène H_2S est lui aussi coudé.

Directions autour de l'atome central	Doublets non liants	Géométrie	Angle	Exemples
2	0	linéaire	180°	CO ₂ , HCN
3	0	triangulaire plane	120°	BF ₃ , H ₂ C=O
4	0	tétraédrique	109,5°	CH ₄ , NH ₄ ⁺
4	1	pyramidale	environ 107°	NH ₃ , H ₃ O ⁺
4	2	coudée	environ 104,5°	H ₂ O, H ₂ S

Pourquoi l'angle diminue de CH₄ à NH₃ puis à H₂O ? Un doublet non liant n'est attiré que par un seul noyau : il est plus « étalé » près de l'atome central qu'un doublet liant, tiré entre deux noyaux. Il repousse donc plus fortement les doublets voisins. Avec un doublet non liant, les liaisons N-H sont rapprochées les unes des autres (107° au lieu de 109,5°) ; avec deux doublets non liants, les liaisons O-H le sont encore plus (104,5°). L'ordre des répulsions est : non liant/non liant > non liant/liant > liant/liant.

Molécules à plusieurs atomes centraux. On applique la méthode atome par atome. Dans l'éthanol CH₃-CH₂-OH, les deux carbones sont tétraédriques (4 voisins chacun) et l'oxygène est coudé (2 voisins, 2 doublets non liants). Dans l'éthène H₂C=CH₂, chaque carbone est triangulaire plan et toute la molécule est plane. Dans l'éthyne HC≡CH, chaque carbone a 2 voisins : la molécule est linéaire.

La géométrie se lit sur le schéma de Lewis : on compte les directions (voisins + doublets non liants) autour de l'atome central, puis on nomme la forme d'après la position des seuls atomes.

4. L'électronégativité

L'**électronégativité** d'un élément, notée χ (lettre grecque « khi »), traduit l'aptitude de l'un de ses atomes à **attirer vers lui les électrons d'une liaison covalente** qui l'unit à un autre atome. C'est une grandeur sans unité. L'échelle la plus utilisée est celle de Pauling.

Élémen t	H	C	N	O	F	Cl	Br	S	Na	B
χ (Pauli ng)	2,20	2,55	3,04	3,44	3,98	3,16	2,96	2,58	0,93	2,04

Évolution dans le tableau périodique (hors gaz nobles).

- Dans une même **période** (ligne), l'électronégativité **augmente de la gauche vers la droite** : le nombre de protons du noyau augmente alors que les électrons de valence restent sur la même couche, ils sont donc plus fortement attirés.
- Dans une même **colonne**, l'électronégativité **diminue de haut en bas** : les électrons de valence sont sur une couche de plus en plus éloignée du noyau, et l'attraction qu'ils subissent diminue.
- Le **fluor** est l'élément le plus électronégatif ; les éléments les moins électronégatifs (métaux alcalins comme le sodium) sont en bas à gauche.

Repères d'électronégativité

$F > O > N \approx Cl > C \approx S > H$

augmente vers la droite d'une période

diminue vers le bas d'une colonne

métaux alcalins très peu électronégatifs

Repères complémentaires, sans séquence causale

5. La liaison polarisée

Dans une liaison entre deux atomes identiques (H-H, Cl-Cl, C-C), le doublet liant est partagé équitablement : la liaison est **non polarisée**. Entre deux atomes d'électronégativités différentes, le doublet liant est déplacé vers l'atome le plus électronégatif. Cet atome porte alors une **charge partielle négative** notée δ^- , l'autre une **charge partielle positive** notée δ^+ (δ se lit « delta »). On dit que la liaison est **polarisée**.

Les charges partielles sont des fractions de la charge élémentaire e : elles sont opposées, donc la liaison reste globalement neutre. Elles ne doivent pas être confondues avec les charges d'un ion ($+e$, $-e$, $+2e$...) ni avec une charge formelle.

Critère pratique utilisé au lycée. On calcule l'écart $\Delta\chi = |\chi(A) - \chi(B)|$:

- si $\Delta\chi < 0,4$: la liaison est considérée comme **non polarisée** (c'est le cas de C-H : $2,55 - 2,20 = 0,35$) ;
- si $\Delta\chi \geq 0,4$: la liaison est **polarisée** ;
- si $\Delta\chi$ est très grand (au-delà de 1,7 environ), le transfert d'électrons est presque total et l'on décrit plutôt une **liaison ionique** entre ions (cas de Na^+ et Cl^- dans le chlorure de sodium : $\Delta\chi = 2,23$).

Ce seuil de 0,4 est une convention : la polarisation croît continûment avec $\Delta\chi$. Il permet seulement de trier les liaisons de façon cohérente.

Exemples : O-H ($\Delta\chi = 1,24$) est fortement polarisée, l'oxygène porte δ^- , l'hydrogène δ^+ . C=O ($\Delta\chi = 0,89$) est polarisée, δ^- sur O, δ^+ sur C. C-Cl ($\Delta\chi = 0,61$) est polarisée, δ^- sur Cl. N-H ($\Delta\chi = 0,84$) est polarisée, δ^- sur N. C-H n'est pas considérée comme polarisée.

Interprétation physique. Une liaison polarisée se comporte comme un petit **dipôle électrique** : deux charges opposées δ^+ et δ^- séparées par la longueur de la liaison. On peut lui associer un moment dipolaire, représenté par une flèche (au lycée, on retient surtout l'idée ; le vecteur moment dipolaire sera utilisé en PASS).

6. Molécule polaire ou apolaire

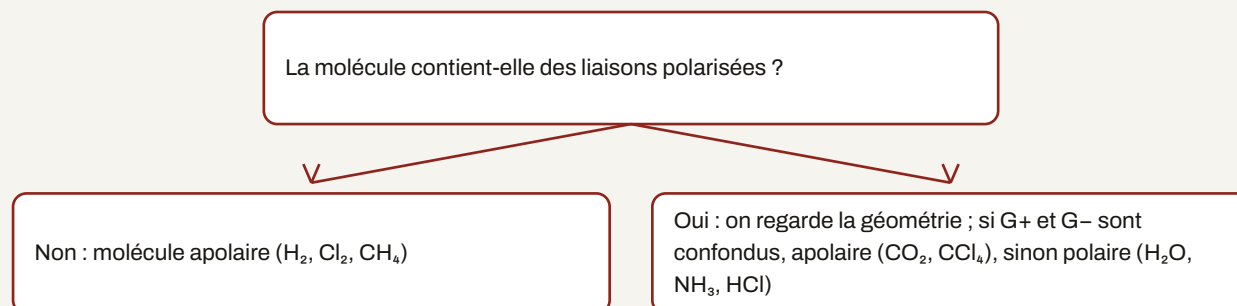
Une molécule peut contenir des liaisons polarisées sans être polaire elle-même. Tout dépend de la **disposition dans l'espace** des charges partielles.

On définit :

- G^+ : le barycentre (le « centre ») des charges partielles positives ;
- G^- : le barycentre des charges partielles négatives.

Une molécule est **polaire** si G^+ et G^- ne sont pas confondus. Elle est **apolaire** si G^+ et G^- sont confondus, ou si elle ne contient aucune liaison polarisée.

Polaire ou apolaire ?



Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

Exemples détaillés.

- **HCl** : une seule liaison, polarisée ($\Delta\chi = 0,96$) ; G^+ est sur H, G^- sur Cl, ils sont distincts : molécule **polaire**. Toute molécule diatomique formée de deux éléments différents assez éloignés en électronégativité est polaire.
- **CO₂** : deux liaisons C=O polarisées, δ^- sur chaque O et $2\delta^+$ sur C. La molécule est linéaire et symétrique : le barycentre des deux charges δ^- est au milieu des deux oxygènes, c'est-à-dire sur le carbone, où se trouve aussi G^+ . G^+ et G^- sont confondus : molécule **apolaire**.
- **H₂O** : deux liaisons O-H polarisées, $2\delta^-$ sur O, δ^+ sur chaque H. La molécule est coudée : G^+ est au milieu du segment joignant les deux H, G^- est sur l'oxygène. Ils sont distincts : molécule **polaire**. C'est la géométrie coudée qui rend l'eau polaire ; une eau hypothétique linéaire serait apolaire.
- **NH₃** : trois liaisons N-H polarisées, molécule pyramidale. G^+ est au centre du triangle des trois H, G^- sur N, au sommet de la pyramide : molécule **polaire**.
- **CH₄** : liaisons C-H non polarisées : molécule **apolaire**.
- **CCl₄** (tétrachlorométhane) : quatre liaisons C-Cl polarisées, disposées en tétraèdre régulier. G^- est au centre du tétraèdre formé par les quatre chlores, c'est-à-dire sur le carbone, où se trouve G^+ : molécule **apolaire**.
- **CH₂Cl₂** (dichlorométhane) : la géométrie est encore tétraédrique, mais seules deux liaisons sont polarisées (C-Cl). G^- est au milieu des deux chlores, distinct du carbone : molécule **polaire**.
- **BF₃** : trois liaisons B-F très polarisées en triangle équilatéral ; G^- est au centre du triangle, sur le bore : molécule **apolaire**.

Une molécule à liaisons polarisées est apolaire seulement si sa géométrie est assez symétrique pour que les effets des liaisons se compensent (linéaire symétrique, triangulaire plane ou tétraédrique avec des voisins identiques).

Conséquences observables.

- Un filet d'eau qui s'écoule d'une burette est **dévié** à l'approche d'une règle électrisée par frottement : les molécules d'eau, polaires, s'orientent dans le champ électrique et sont attirées. Un filet de cyclohexane (apolaire) n'est pas dévié.
- Les molécules polaires s'attirent davantage entre elles que des molécules apolaires de taille comparable : leur température d'ébullition est plus élevée. Ce point est développé dans le chapitre sur la cohésion de la matière.
- Le caractère polaire ou apolaire d'un solvant guide le choix d'un solvant pour dissoudre une espèce : une espèce polaire ou ionique se dissout mieux dans un solvant polaire, une espèce apolaire dans un solvant apolaire.

7. Synthèse : de la formule à la polarité

Pour une entité donnée, la démarche complète enchaîne quatre étapes, chacune s'appuyant sur la précédente :

1. établir le schéma de Lewis (électrons de valence, doublets, octet) ;
2. compter les directions autour de chaque atome central et en déduire la géométrie ;
3. comparer les électronégativités pour repérer les liaisons polarisées et placer δ^+ et δ^- ;
4. situer G^+ et G^- dans l'espace pour conclure : polaire ou apolaire.

Une erreur à l'étape 2 fausse la conclusion de l'étape 4 : c'est en particulier le cas si l'on oublie les doublets non liants (on croirait l'eau linéaire, donc apolaire) ou si l'on compte une liaison double comme deux directions (on croirait CO_2 coudé, donc polaire).

Exemples résolus

Exemple 1 : géométrie de l'ammoniac et de l'ion ammonium

Énoncé. a) Établir le schéma de Lewis de l'ammoniac NH_3 et de l'ion ammonium NH_4^+ . b) En déduire la géométrie de chaque entité et comparer les angles H-N-H. Données : N ($Z = 7$), H ($Z = 1$).

Résolution. a) L'azote a pour configuration $1s^2 2s^2 2p^3$: 5 électrons de valence ; l'hydrogène en a 1. Pour NH_3 : $5 + 3 \times 1 = 8$ électrons, soit 4 doublets. Trois doublets sont liants (trois liaisons N-H), le quatrième est un doublet non liant porté par l'azote. L'azote est entouré de 4 doublets : octet vérifié ; chaque H a un doublet : duet vérifié. Pour NH_4^+ : $5 + 4 \times 1 - 1 = 8$ électrons, soit 4 doublets, tous liants (quatre liaisons N-H). L'azote n'a plus de doublet non liant ; il « possède » 4 électrons (un par liaison) au lieu de 5 : il porte la charge formelle +. b) Dans NH_3 , l'azote est entouré de 4 directions (3 voisins et 1 doublet non liant) : figure de répartition tétraédrique, et comme un sommet est occupé par le doublet non liant, la molécule est **pyramidale**. Dans NH_4^+ , 4 directions, toutes vers des atomes H : l'ion est **tétraédrique**. L'angle H-N-H vaut $109,5^\circ$ dans NH_4^+ et environ 107° dans NH_3 : le doublet non liant de NH_3 repousse plus fortement les doublets liants et referme légèrement les angles.

Exemple 2 : polarité du dioxyde de carbone et de l'eau

Énoncé. a) Préciser la géométrie de CO_2 et de H_2O . b) À l'aide des électronégativités $\chi(\text{C}) = 2,55$, $\chi(\text{O}) = 3,44$, $\chi(\text{H}) = 2,20$, indiquer les liaisons polarisées et placer les charges partielles. c) Conclure sur la polarité de chaque molécule.

Résolution. a) CO_2 : schéma $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, chaque oxygène portant 2 doublets non liants, le carbone aucun. Autour du carbone : 2 voisins, 0 doublet non liant, donc 2 directions : molécule **linéaire** (180°). H_2O : l'oxygène est lié à 2 H et porte 2 doublets non liants, donc 4 directions : molécule **coudée** (environ $104,5^\circ$). b) Pour $\text{C}=\text{O}$: $\Delta\chi = 3,44 - 2,55 = 0,89 \geq 0,4$, liaison polarisée, δ^- sur O et δ^+ sur C ($2\delta^+$ au total sur C puisqu'il est engagé dans deux liaisons). Pour $\text{O}-\text{H}$: $\Delta\chi = 3,44 - 2,20 = 1,24 \geq 0,4$, liaison polarisée, δ^- sur O ($2\delta^-$ au total), δ^+ sur chaque H. c) Dans CO_2 , G^- est au milieu des deux oxygènes, donc sur le carbone, confondu avec G^+ : CO_2 est **apolaire**. Dans H_2O , G^+ est au milieu du segment $\text{H}...\text{H}$ et G^- sur l'oxygène, au sommet du V : ils sont distincts, H_2O est **polaire**. Les deux molécules ont des liaisons polarisées : seule la géométrie fait la différence.

Exemple 3 : choisir entre deux solvants chlorés

Énoncé. Le dichlorométhane CH_2Cl_2 et le tétrachlorométhane CCl_4 sont deux solvants. a) Donner la géométrie autour du carbone. b) Indiquer quelles liaisons sont polarisées ($\chi(\text{Cl}) = 3,16$). c) Lequel de ces deux solvants sera dévié par une règle électrisée ?

Résolution. a) Dans les deux cas, le carbone forme 4 liaisons simples et n'a aucun doublet non liant : 4 directions, géométrie **tétraédrique** autour du carbone. b) $\text{C}-\text{Cl}$: $\Delta\chi = 3,16 - 2,55 = 0,61 \geq 0,4$, liaison polarisée (δ^- sur Cl, δ^+ sur C). $\text{C}-\text{H}$: $\Delta\chi = 0,35 < 0,4$, liaison non polarisée. c) Dans CCl_4 , les quatre chlores occupent les quatre sommets d'un tétraèdre régulier : G^- est au centre, sur le carbone, où se trouve G^+ . La molécule est apolaire. Dans CH_2Cl_2 , seuls deux sommets portent des charges δ^- : G^- est au milieu des deux chlores, distinct du carbone. La molécule est polaire. **Seul le filet de dichlorométhane est dévié.**

Méthodes et pièges

- Méthode type : Lewis, puis directions, puis géométrie, puis $\Delta\chi$, puis G^+ et G^- . Ne saute aucune étape, surtout le schéma de Lewis complet avec ses doublets non liants.
- Une liaison double ou triple compte pour **une seule** direction : CO_2 est linéaire, pas coudé.
- N'oublie jamais les doublets non liants dans le décompte des directions : sans eux, tu trouverais l'eau linéaire et l'ammoniac triangulaire plan.
- Nomme la géométrie d'après la position des **atomes** seulement : NH_3 a une répartition tétraédrique des doublets mais une géométrie pyramidale.
- Ne confonds pas « liaison polarisée » et « molécule polaire » : CO_2 et CCl_4 ont des liaisons polarisées mais sont apolaires.
- Pour une charge partielle, écris δ^+ ou δ^- , jamais + ou - seuls, qui désigneraient la charge d'un ion.
- La liaison $\text{C}-\text{H}$ est considérée comme non polarisée ($\Delta\chi = 0,35$) : un hydrocarbure comme le méthane ou le cyclohexane est apolaire.
- Le δ^- va toujours sur l'atome **le plus électronégatif** : vérifie le sens avec le tableau, ne te fie pas à la taille de l'atome.
- Pour un ion, retire un électron par charge + et ajoute-en un par charge - avant de compter les doublets.

Vers le PASS

En PASS, la méthode de répulsion des doublets est reprise de façon plus systématique, avec la notation AX_nE_m (A atome central, n voisins X, m doublets non liants E) et des atomes qui dépassent l'octet comme le soufre ou le phosphore (géométries bipyramide trigonale et octaédrique). La polarité est quantifiée par le **moment dipolaire** $\mu = q \times d$, exprimé en coulomb-mètre ou en debye, et le moment d'une molécule s'obtient par somme vectorielle des moments de liaison. On y relie aussi la géométrie à l'hybridation des orbitales (sp , sp^2 , sp^3). Ces notions servent partout : solubilité des médicaments, repliement des protéines, reconnaissance entre une enzyme et son substrat, structure de la membrane cellulaire.

Suite en PASS : De l'atome aux liaisons et à la géométrie

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Pour chacune des molécules suivantes, donner le nombre de doublets liants et non liants autour de l'atome central, le nombre de directions et la géométrie : méthane CH_4 , ammoniac NH_3 , eau H_2O .
2. À l'aide du tableau d'électronégativités du cours, indiquer si chacune des liaisons suivantes est polarisée et, si oui, placer δ^+ et δ^- : C-H, O-H, C-Cl, C-C, N-H, C-O.
3. Donner la géométrie autour de l'atome de carbone dans : le dioxyde de carbone $O=C=O$, le cyanure d'hydrogène $H-C \equiv N$, le méthanal $H_2C=O$. Préciser l'angle attendu.
4. Le chlorure d'hydrogène HCl et le fluorure d'hydrogène HF sont des molécules diatomiques. a) Placer les charges partielles. b) Laquelle de ces deux liaisons est la plus polarisée ? Justifier.
5. Classer en molécules polaires et apolaires, en justifiant brièvement : Cl_2 , CO_2 , H_2O , CH_4 , CCl_4 .

Niveau 2 : type bac

6. L'ion oxonium H_3O^+ se forme quand un ion H^+ se fixe sur une molécule d'eau. a) Établir le schéma de Lewis de H_3O^+ (O : 6 électrons de valence). b) Justifier la charge formelle portée par l'oxygène. c) Prévoir la géométrie de l'ion et la comparer à celle de l'eau.
7. L'éthène C_2H_4 et l'éthyne C_2H_2 sont deux hydrocarbures. a) Établir leurs schémas de Lewis. b) Donner la géométrie autour de chaque atome de carbone et les angles. c) Préciser si chaque molécule est plane, linéaire ou ni l'une ni l'autre. d) Ces molécules sont-elles polaires ?
8. Le trichlorométhane (chloroforme) $CHCl_3$ et le tétrachlorométhane CCl_4 . a) Donner la géométrie autour du carbone. b) Placer les charges partielles. c) Montrer que l'une est polaire et l'autre apolaire. d) Prévoir le résultat de l'expérience de la règle électrisée pour chaque liquide.
9. Le méthanol CH_3-OH . a) Établir son schéma de Lewis. b) Donner la géométrie autour du carbone et autour de l'oxygène. c) Repérer les liaisons polarisées. d) La molécule est-elle polaire ? Justifier sans calcul.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Pour chaque affirmation, dire si elle est vraie ou fausse en justifiant. a) Une molécule qui ne contient que des liaisons polarisées est forcément polaire. b) Le trifluorure de bore BF_3 est pyramidal. c) Dans H_2S , l'angle H-S-H est voisin de 180° . d) Le sulfure de carbone $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ est apolaire. e) Dans NH_3 , la liaison N-H est polarisée avec δ^+ sur l'azote.
11. Les angles de liaison valent $109,5^\circ$ dans CH_4 , environ 107° dans NH_3 et environ $104,5^\circ$ dans H_2O . a) Montrer que les trois molécules ont la même figure de répartition des doublets. b) Expliquer qualitativement la diminution de l'angle. c) Prévoir, en le justifiant, si l'angle H-N-H de l'ion NH_4^+ est plus grand ou plus petit que celui de NH_3 .
12. On modélise une liaison polarisée par un vecteur moment dipolaire de norme μ , dirigé de la charge δ^- vers la charge δ^+ (convention des physiciens). Le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle des moments de ses liaisons. Données : moment de la liaison O-H : $\mu(\text{OH}) = 1,51 \text{ D}$; angle H-O-H = $104,5^\circ$; $1 \text{ D} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$. a) Montrer que le moment de CO_2 est nul. b) Calculer le moment dipolaire de la molécule d'eau en debye. c) Le convertir en $\text{C}\cdot\text{m}$.
13. La molécule HCl a un moment dipolaire mesuré $\mu = 1,08 \text{ D}$ et une longueur de liaison $d = 127 \text{ pm}$. a) Calculer le moment dipolaire qu'aurait la molécule si la liaison était purement ionique (charges $+e$ et $-e$, avec $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$), en $\text{C}\cdot\text{m}$ puis en debye. b) En déduire le pourcentage de caractère ionique de la liaison H-Cl. c) Ce résultat est-il cohérent avec $\Delta\chi = 0,96$?

Corrigés

1. CH_4 : le carbone forme 4 liaisons simples C-H, 4 doublets liants, 0 doublet non liant, donc 4 directions : géométrie **tétraédrique**, angles de $109,5^\circ$.

NH_3 : l'azote forme 3 liaisons N-H et porte 1 doublet non liant (5 électrons de valence : 3 engagés, 2 restants), donc 4 directions : répartition tétraédrique, géométrie **pyramidale**, angle d'environ 107° .

H_2O : l'oxygène forme 2 liaisons O-H et porte 2 doublets non liants (6 électrons de valence : 2 engagés, 4 restants), donc 4 directions : géométrie **coudée**, angle d'environ $104,5^\circ$.

2. On calcule $\Delta\chi = |\chi(\text{A}) - \chi(\text{B})|$ et on compare à 0,4.

C-H : $2,55 - 2,20 = 0,35 < 0,4$: **non polarisée**. O-H : $3,44 - 2,20 = 1,24$: **polarisée**, δ^- sur O, δ^+ sur H.

C-Cl : $3,16 - 2,55 = 0,61$: **polarisée**, δ^- sur Cl, δ^+ sur C. C-C : $\Delta\chi = 0$: **non polarisée**. N-H : $3,04 - 2,20 = 0,84$: **polarisée**, δ^- sur N, δ^+ sur H. C-O : $3,44 - 2,55 = 0,89$: **polarisée**, δ^- sur O, δ^+ sur C.

3. CO_2 : le carbone a 2 voisins (deux liaisons doubles) et 0 doublet non liant : 2 directions, **linéaire**, 180° .

HCN : le carbone a 2 voisins (H par une liaison simple, N par une liaison triple) et 0 doublet non liant : 2 directions, **linéaire**, 180° . $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$: le carbone a 3 voisins (deux H, un O) et 0 doublet non liant : 3 directions, **triangulaire plane**, environ 120° (angle H-C-H un peu plus petit, voisin de 116° , à cause de la liaison double).

4. a) $\chi(\text{Cl}) = 3,16$ et $\chi(\text{F}) = 3,98$ sont toutes deux supérieures à $\chi(\text{H}) = 2,20$: dans les deux molécules, δ^+ sur H et δ^- sur l'halogène.

b) Pour H-Cl : $\Delta\chi = 3,16 - 2,20 = 0,96$. Pour H-F : $\Delta\chi = 3,98 - 2,20 = 1,78$. L'écart est plus grand pour HF : **la liaison H-F est la plus polarisée**. Cela rejoint l'évolution dans une colonne : le fluor, au-dessus du chlore, est plus électronégatif.

5. Cl_2 : liaison entre deux atomes identiques, non polarisée : **apolaire**.

CO_2 : liaisons C=O polarisées mais molécule linéaire symétrique, G^+ et G^- confondus sur le carbone : **apolaire**. H_2O : liaisons O-H polarisées, molécule coudée, G^+ (milieu des H) distinct de G^- (sur O) : **polaire**. CH_4 : liaisons C-H non polarisées : **apolaire**. CCl_4 : liaisons C-Cl polarisées mais disposées en tétraèdre régulier, G^- au centre, sur le carbone, confondu avec G^+ : **apolaire**.

6. a) Nombre d'électrons de valence : $6 (\text{O}) + 3 \times 1 (\text{H}) - 1 (\text{charge } +) = 8$ électrons, soit 4 doublets. Trois doublets sont liants (trois liaisons O-H), le quatrième est un doublet non liant sur l'oxygène. Octet de O et duet de chaque H vérifiés.

b) Dans le schéma, l'oxygène « possède » 1 électron par liaison (3) plus les 2 électrons du doublet non liant, soit 5 électrons, alors que l'atome neutre en a 6. Il lui manque un électron : il porte la **charge formelle +**, qui est bien la charge de l'ion. c) Autour de l'oxygène : 3 voisins et 1 doublet non liant, soit 4 directions avec un sommet occupé par un doublet non liant : **géométrie pyramidale** (comme NH_3), angle voisin de 107° . L'eau, avec 2 doublets non liants, est coudée : le passage de H_2O à H_3O^+ transforme un doublet non liant en doublet liant et la géométrie passe de **coudée** à **pyramidale**.

7. a) Éthène : $2 \times 4 + 4 \times 1 = 12$ électrons, 6 doublets : une liaison double C=C (2 doublets) et quatre liaisons C-H (4 doublets) ; schéma $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, aucun doublet non liant.

Éthyne : $2 \times 4 + 2 \times 1 = 10$ électrons, 5 doublets : une liaison triple $\text{C}\equiv\text{C}$ (3 doublets) et deux liaisons C-H (2 doublets) ; schéma $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. b) Dans l'éthène, chaque carbone a 3 voisins (deux H et l'autre C) et aucun doublet non liant : **triangulaire plane, angles d'environ 120°** . Dans l'éthyne, chaque carbone a 2 voisins : **linéaire, 180°** . c) Les deux carbones de l'éthène et leurs voisins sont dans un même plan : **l'éthène est plan**. Les quatre atomes de l'éthyne sont alignés : **l'éthyne est linéaire**. d) Les liaisons C-H et C-C ne sont pas polarisées ($\Delta\chi = 0,35$ et 0) : **les deux molécules sont apolaires**.

8. a) Dans CHCl_3 comme dans CCl_4 , le carbone forme 4 liaisons simples sans doublet non liant : **géométrie tétraédrique** autour du carbone.

b) C-Cl : $\Delta\chi = 0,61$, polarisée, δ^- sur chaque Cl, δ^+ sur C. C-H : $\Delta\chi = 0,35$, non polarisée, pas de charge partielle. c) Dans CCl_4 , les quatre charges δ^- sont aux sommets d'un tétraèdre régulier : leur barycentre G^- est au centre, sur le carbone, où se trouve G^+ . Molécule **apolaire**. Dans CHCl_3 , trois sommets seulement portent δ^- : G^- est au centre du triangle formé par les trois chlores, distinct du carbone. Molécule **polaire**. d) **Le filet de trichlorométhane est dévié par la règle électrisée, celui de tétrachlorométhane ne l'est pas.**

9. a) Électrons de valence : $4 (\text{C}) + 4 \times 1 (\text{H}) + 6 (\text{O}) = 14$ électrons, soit 7 doublets : trois liaisons C-H, une liaison C-O, une liaison O-H (5 doublets liants) et 2 doublets non liants sur l'oxygène.

b) Carbone : 4 voisins, 0 doublet non liant : **tétraédrique**. Oxygène : 2 voisins (C et H), 2 doublets non liants : **coudé** (angle C-O-H voisin de 109° , du même ordre que dans l'eau). c) C-O ($\Delta\chi = 0,89$) et O-H ($\Delta\chi = 1,24$) sont **polarisées**, avec δ^- sur O ; les liaisons C-H ne le sont pas. d) Les deux liaisons polarisées partent de l'oxygène et forment un angle (géométrie coudée) : G^- est sur l'oxygène, G^+ entre le carbone et l'hydrogène du groupe OH, hors de l'oxygène. Ils sont distincts : **le méthanol est polaire**.

10. a) **Faux** : CO_2 , CCl_4 ou BF_3 n'ont que des liaisons polarisées et sont apolaires, car leur géométrie symétrique fait coïncider G^+ et G^- .

b) **Faux** : le bore a 3 voisins et aucun doublet non liant (il a une lacune électronique) : 3 directions, géométrie **triangulaire plane**. Pyramidale supposerait un doublet non liant. c) **Faux** : le soufre, dans la même colonne que l'oxygène, a 6 électrons de valence ; dans H_2S il porte 2 doublets non liants : 4 directions, molécule **coudée**, angle loin de 180° (il vaut environ 92° dans la réalité, valeur que la méthode ne permet pas de prévoir précisément, mais la forme coudée, elle, est prévue). d) **Vrai** : $\chi(\text{S}) = 2,58$ et $\chi(\text{C}) = 2,55$, $\Delta\chi = 0,03$, les liaisons ne sont même pas polarisées ; de plus la molécule est linéaire

symétrique. Elle est **apolaire**. e) **Faux** : $\chi(\text{N}) = 3,04 > \chi(\text{H}) = 2,20$, donc δ^- sur l'azote et δ^+ sur l'hydrogène.

11. a) Dans CH_4 , le carbone a 4 voisins et 0 doublet non liant ; dans NH_3 , l'azote a 3 voisins et 1 doublet non liant ; dans H_2O , l'oxygène a 2 voisins et 2 doublets non liants. Dans les trois cas, l'atome central est entouré de **4 directions** : la figure de répartition est **tétraédrique** pour les trois.

b) Un doublet non liant n'est retenu que par un seul noyau ; il occupe plus d'espace près de l'atome central qu'un doublet liant et repousse plus fort les autres doublets. Les répulsions se classent : non liant/non liant > non liant/liant > liant/liant. Plus il y a de doublets non liants, plus les doublets liants sont resserrés : **$109,5^\circ$ (0 non liant) > environ 107° (1) > environ $104,5^\circ$ (2)**. c) Dans NH_4^+ , le doublet non liant de NH_3 est devenu un doublet liant (liaison avec H^+). Les quatre doublets sont équivalents et l'ion est un tétraèdre régulier : **l'angle vaut $109,5^\circ$, il est plus grand que dans NH_3 (environ 107°)**.

12. a) Dans CO_2 , les deux moments de liaison $\text{C}=\text{O}$ ont la même norme et sont portés par la même droite, en sens opposés (la molécule est linéaire et symétrique). Leur somme vectorielle est le vecteur nul : $\mu(\text{CO}_2) = 0$, la molécule est apolaire.

b) Dans H_2O , les deux moments $\text{O}-\text{H}$ ont la même norme $\mu(\text{OH}) = 1,51 \text{ D}$ et font entre eux l'angle de $104,5^\circ$. Leur somme est portée par la bissectrice de l'angle. Chacun fait avec la bissectrice un angle de $104,5^\circ / 2 = 52,25^\circ$, et sa projection sur la bissectrice vaut $\mu(\text{OH}) \times \cos(52,25^\circ)$. Les composantes perpendiculaires se compensent. Donc : $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times \mu(\text{OH}) \times \cos(52,25^\circ) = 2 \times 1,51 \times 0,6122 = 1,849 \text{ D}$, soit $\mu(\text{H}_2\text{O}) \approx 1,85 \text{ D}$ (la valeur mesurée est $1,85 \text{ D}$). c) $\mu = 1,85 \times 3,336 \times 10^{-30} = 6,17 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$, soit $\mu(\text{H}_2\text{O}) \approx 6,17 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$.

13. a) Si la liaison était purement ionique, les charges seraient $+e$ et $-e$ distantes de $d = 127 \text{ pm} = 127 \times 10^{-12} \text{ m} = 1,27 \times 10^{-10} \text{ m}$.

$\mu(\text{ionique}) = e \times d = 1,602 \times 10^{-19} \times 1,27 \times 10^{-10} = 2,035 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$, soit **$2,03 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$** . En debye : $2,035 \times 10^{-29} / 3,336 \times 10^{-30} = 6,10$, soit **$\mu(\text{ionique}) \approx 6,10 \text{ D}$** . b) Pourcentage de caractère ionique : $1,08 / 6,10 = 0,177$, soit **environ 18 %**. c) Oui : avec $\Delta\chi = 0,96$, la liaison est nettement polarisée (au-delà du seuil de 0,4) mais très loin du transfert total d'électron ($\Delta\chi$ supérieur à 1,7 environ). **Une liaison covalente polarisée à environ 18 % de caractère ionique est cohérente avec cette valeur intermédiaire.**