LYCÉE DE CACHAN Polyvalent

Lewis, polarité et géométrie des molécules

Cours

v2.0

Lycée de Cachan – 63 Avenue du Président Wilson 94230 Cachan - Académie de Créteil



Compétences visées:

- Établir le schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion à partir de sa formule brute.
- Déterminer les charges formelles et reconnaître les écarts à la règle de l'octet.
- Identifier une liaison polarisée à partir des électronégativités et représenter les charges partielles.
- Prévoir la géométrie d'une molécule avec la théorie VSEPR (notation AX_nE_m).
- Déterminer la polarité d'une molécule à partir de sa géométrie.

Exercices :

- Structure électronique des atomes courants
- Établir des schémas de Lewis
- Ions et charges formelles
- Le moment dipolaire de HCl et HF
- Prévoir une géométrie
- Le moment dipolaire de l'eau

Version Numérique :

Ce cours est disponible en **version numérique**. Vous pouvez y accéder en scannant le **QR Code** ci-contre :

Table des matières

I Le schéma de Lewis **3**

A Doublets liants et non liants 3

B Ions et charges formelles 6

II Polarité des liaisons **7**

A Liaison polarisée et électronégativité 7

B Moment dipolaire d'une liaison 8

III La théorie VSEPR et la géométrie des molécules **9**

IV Polarité des molécules **11**

V Synthèse **14**

A Tableau récapitulatif 14

I Le schéma de Lewis

A Doublets liants et non liants

Rappel

- Les **électrons de valence** sont ceux de la dernière couche occupée.
- Les **gaz nobles** sont stables car leur couche de valence est saturée ($\mathtt{ns^2np^6}$).

Définition : Doublets d'électrons

Les électrons s'apparient entre eux pour former deux types de doublets :

- On parle de **doublet liant** quand les électrons appartiennent à deux atomes différents. On le représente par un trait entre les deux atomes.
- On parle de **doublet non-liant** quand les électrons appartiennent au même atome. On le représente par un trait placé sur l'atome.

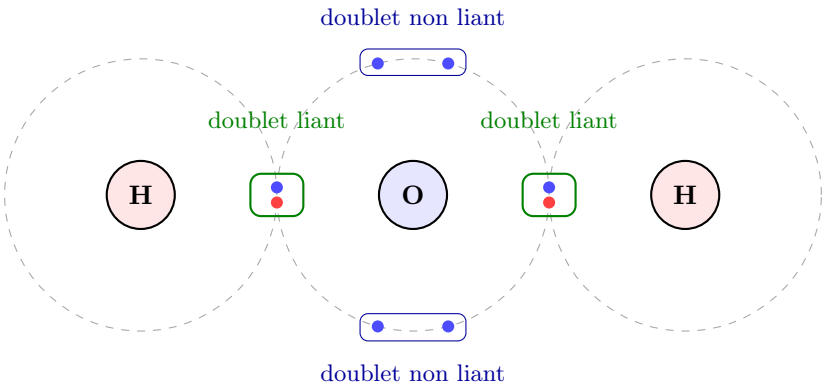


FIGURE 1 – Modèle planétaire de la molécule d'eau H_2O : l'oxygène ($Z = 8$, $1s^2\,2s^2\,2p^4$) met en commun chacun de ses deux électrons célibataires avec l'électron $1s^1$ d'un hydrogène, formant deux doublets liants, et porte deux doublets non liants.

Propriété : Règles du duet et de l'octet

Au cours d'une liaison chimique, les atomes cherchent à acquérir la configuration électronique du gaz noble le plus proche :

- **Règle du duet** : l'hydrogène (et l'hélium) est entouré de **2 électrons**.
- **Règle de l'octet** : les atomes de la deuxième période (C, N, O, F) sont entourés de **8 électrons** (soit 4 doublets, liants ou non liants).

Exercice 1 **Structure électronique des atomes courants** (★)

Q1 Compléter le tableau suivant à l'aide de la configuration électronique de chaque atome.

Atome	Z	Configuration électronique	Électrons de valence	Nombre de liaisons	Doublets non liants
H	1				
C	6				
N	7				
O	8				
S	16				
Cl	17				

TABLE 1 – Valence et liaisons des atomes usuels

Définition : Schéma de Lewis

Représentation d'une molécule en deux dimensions, faisant apparaître tout les électrons de valence.

Methode : Établir un schéma de Lewis

1. **Compter les électrons de valence** : $N_{\text{tot}} = \sum N_v - q$, où q est la charge algébrique de l'espèce (0 pour une molécule). En déduire le nombre de doublets $N_{\text{tot}}/2$.
2. **Choisir le squelette** : l'atome central est en général le moins électronégatif (jamais H). Relier les atomes par des liaisons simples.
3. **Compléter les atomes périphériques** avec des doublets non liants jusqu'à l'octet (ou au duet pour H).
4. **Placer les doublets restants** sur l'atome central.
5. Si l'atome central n'a pas d'octet, **transformer des doublets non liants en doublets liants** (liaisons doubles ou triples).
6. **Vérifier** le nombre total d'électrons et calculer les charges formelles.

Exemple

Molécule d'eau H_2O.

- $N_{tot} = 6 + 2 \times 1 = 8$ électrons, soit **4 doublets**.
- L'oxygène est central, relié à deux H par deux liaisons simples (2 doublets utilisés).
- Les H respectent le duet. Il reste 2 doublets, placés sur O.
- Octet de O : $2 \times 2 + 2 \times 2 = 8$

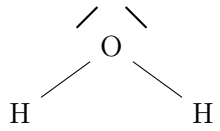


FIGURE 2 – Schéma de H_2O

Exercice 2 **Établir des schémas de Lewis** (★)

Q1 Établir le schéma de Lewis des molécules suivantes, en précisant à chaque fois le nombre total de doublets.

a) NH_3
b) CH_4
c) HCl

d) CO_2
e) N_2
f) C_2H_4

g) HCN
h) CH_2O
i) CH_3OH

B Ions et charges formelles

Définition : Charge formelle

La **charge formelle** d'un atome dans un schéma de Lewis est la charge qu'il porterait si les doublets liants étaient partagés équitablement :

$$CF = N_v - N_{nl} - N_l$$

où N_v est le nombre d'électrons de valence de l'atome isolé, N_{nl} le nombre d'électrons **non liants** portés par l'atome et N_l le nombre de **liaisons** qu'il forme (une liaison double compte pour 2).

Propriété : Somme des charges formelles

La somme des charges formelles de tous les atomes est égale à la **charge globale** de l'espèce. Un atome qui respecte l'octet avec son nombre usuel de liaisons a une charge formelle nulle.

Exemple

Dans l'ion ammonium NH_4^+ : $N_{\text{tot}} = 5 + 4 \times 1 - (+1) = 8$ électrons, soit 4 doublets, tous liants. Pour l'azote, $CF = 5 - 0 - 4 = +1$: la charge + est portée par l'azote.

Exercice 3 **Ions et charges formelles** (★★)

Q1 Établir le schéma de Lewis des espèces suivantes et indiquer la charge formelle de chaque atome (hors hydrogène) :

a) OH^-
b) H_3O^+
c) CO

II Polarité des liaisons

A Liaison polarisée et électronégativité

Rappel

L'électronégativité χ mesure la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons. Elle **augmente de gauche à droite** dans une période et **diminue de haut en bas** dans une colonne : le fluor est l'élément le plus électronégatif.

Définition : Liaison polarisée, charges partielles

Lorsque deux atomes A et B de **électronégativités différentes** sont liés, le doublet liant est **déplacé** vers l'atome le plus électronégatif. Celui-ci porte une **charge partielle négative** δ^- et l'autre une charge partielle positive δ^+

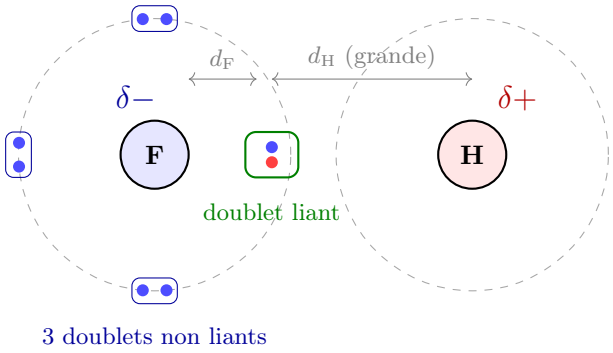


FIGURE 3 – Liaison polarisée H–F : le doublet liant est beaucoup plus proche du fluor ($\chi = 3{,}98$) que de l'hydrogène ($\chi = 2{,}20$). Le fluor porte une charge partielle $\delta-$ et l'hydrogène une charge partielle $\delta+$.

Propriété : Nature d'une liaison

La nature d'une liaison dépend de l'écart d'électronégativité $\Delta\chi = |\chi(A) - \chi(B)|$. À titre indicatif :

- $\Delta\chi \lesssim 0{,}4$: liaison **covalente apolaire** (le doublet est partagé équitablement).
- $0{,}4 \lesssim \Delta\chi \lesssim 1{,}7$: liaison **covalente polarisée**.
- $\Delta\chi \gtrsim 1{,}7$: liaison **ionique** (le doublet est quasiment capté par un seul atome).

Exercice 4 **Nature des liaisons** (★)

Données

Électronégativités (échelle de Pauling) : $\chi(\text{H}) = 2{,}20$; $\chi(\text{C}) = 2{,}55$; $\chi(\text{N}) = 3{,}04$; $\chi(\text{O}) = 3{,}44$; $\chi(\text{F}) = 3{,}98$; $\chi(\text{Cl}) = 3{,}16$; $\chi(\text{Na}) = 0{,}93$.

Q1 Compléter le tableau : calculer $\Delta\chi$, préciser la nature de la liaison et, si elle est polarisée, placer les charges partielles $\delta+$ et $\delta-$.

Liaison	$\Delta\chi$	Nature	Charges partielles
H–H			
C–H			
C–O			
O–H			
H–Cl			
C–Cl			
Na–Cl			

TABLE 2 – Polarité de quelques liaisons

B Moment dipolaire d'une liaison

Définition : Moment dipolaire de liaison

Une liaison polarisée de longueur d est décrite par un **moment dipolaire** $\vec{\mu}$:
- **direction** : celle de la liaison ;
- **sens** : du pôle négatif ($\delta-$) vers le pôle positif ($\delta+$) ;
- **norme** : $\mu = |\delta|\, e\, d$.

Il s'exprime en **coulomb-mètre** (C.m), mais on utilise couramment le **debye** (D) :

$$1\ \text{D} = 3{,}336 \times 10^{-30}\ \text{C.m}$$

Remarque

Le pourcentage $|\delta| \times 100$ s'appelle le **caractère ionique partiel** de la liaison. Il vaudrait 100 % pour une liaison purement ionique ($\delta = 1$).

Exercice 5 **Le moment dipolaire de HCl et HF** (★★)

Données

$e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C HCl : $\mu = 1{,}08$ D, $d = 127$ pm HF : $\mu = 1{,}82$ D, $d = 92$ pm

Q1 Calculer la charge partielle δ portée par l'hydrogène dans HCl, puis le caractère ionique de la liaison.

Q2 Faire de même pour HF.

Q3 Comparer les deux résultats. Est-ce cohérent avec les électronégativités de Cl et F ?

III La théorie VSEPR et la géométrie des molécules

Propriété : La théorie VSEPR (Gillespie, 1957)

Valence Shell Electron Pair Repulsion. Les doublets d'électrons de la couche de valence d'un atome central, qu'ils soient liants ou non liants, se **repoussent** car ils sont chargés négativement. Ils se placent donc **le plus loin possible** les uns des autres.
La géométrie de la molécule en découle.

Définition : Notation AX_nE_m

Autour d'un atome central A :
- n est le nombre d'atomes X liés à A ;
- m est le nombre de doublets non liants E portés par A.

Le nombre $n+m$ est le nombre de **directions** de répulsion autour de A. **Une liaison double ou triple compte pour une seule direction**.

Methode : Prévoir la géométrie d'une molécule

1. Établir le schéma de Lewis de la molécule.
2. Repérer l'atome central (ou chaque atome central) et compter n et m : en déduire le type AX_nE_m.
3. Lire la **répartition des directions** dans le tableau ci-dessous (2 : droite ; 3 : triangle ; 4 : tétraèdre).
4. En déduire la **forme de la molécule** en ne tenant compte que de la position des **atomes**.

Type	$n+m$	Directions	Géométrie de la molécule	Angle idéal	Exemple
AX_2	2	Droite	Linéaire	180°	CO_2
AX_3	3	Triangle	Triangulaire plane	120°	BF_3, CH_2O
AX_2E	3	Triangle	Coudée	$\approx 120°$	SO_2
AX_4	4	Tétraèdre	Tétraédrique	109,5°	CH_4, NH_4^+
AX_3E	4	Tétraèdre	Pyramidale à base triangulaire	$< 109{,}5°$	NH_3
AX_2E_2	4	Tétraèdre	Coudée	$< 109{,}5°$	H_2O, H_2S

TABLE 3 – Géométries VSEPR usuelles

Exercice 6 **Prévoir une géométrie** (★★)

Q1 Compléter le tableau en établissant d'abord le schéma de Lewis de chaque espèce.

Espèce	Schéma de Lewis	Type AX_nE_m	Géométrie	Angle
H_2S				
BF_3				
NH_4^+				
SO_2				
CH_2O				
H_3O^+				

TABLE 4 – Géométries à déterminer

IV Polarité des molécules

Définition : Molécule polaire

Le **moment dipolaire d'une molécule** est la **somme vectorielle** des moments dipolaires de ses liaisons :

$$\vec{\mu}_{\text{mol}} = \sum_i \vec{\mu}_i$$

Une molécule est dite **polaire** si $\vec{\mu}_{\text{mol}} \neq \vec{0}$ et **apolaire** si $\vec{\mu}_{\text{mol}} = \vec{0}$.

Propriété : Critères de polarité

Une molécule est **apolaire** dans deux cas :

- toutes ses liaisons sont **apolaires** (par exemple H_2, N_2, Cl_2) ;
- ses liaisons sont polarisées, mais leurs moments dipolaires **se compensent** du fait de la symétrie de la molécule : les barycentres des charges partielles positives et négatives sont **confondus**.

Dans tous les autres cas, la molécule est **polaire**.

Attention : Liaisons polaires ≠ molécule polaire

La polarité d'une molécule dépend de la **géométrie** et pas seulement de la polarité de ses liaisons. Par exemple, les liaisons C=O de CO_2 sont très polarisées mais la molécule est apolaire.

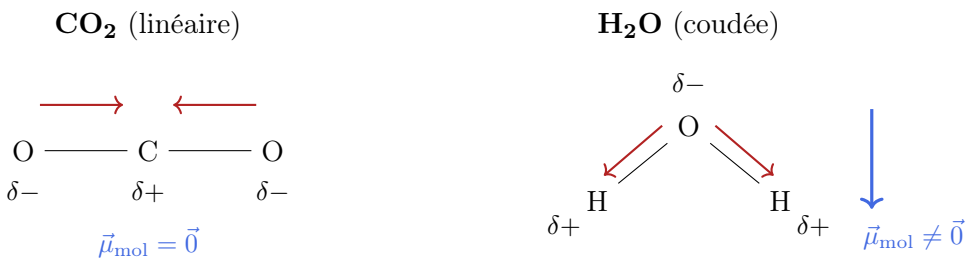


FIGURE 4 – Moments dipolaires de liaison (rouge) et de molécule (bleu)

Methode : Déterminer la polarité d'une molécule

1. Établir le schéma de Lewis puis la **géométrie** de la molécule (VSEPR).
2. Repérer les liaisons **polarisées** avec les électronégativités et dessiner leurs moments dipolaires.
3. Conclure à l'aide de la symétrie : les moments se compensent-ils (apolaire) ou non (polaire) ?

Exercice 7 **Polarité de molécules** (★★)

Q1 Compléter le tableau en justifiant par un schéma de la molécule sur lequel figurent les moments dipolaires de liaison.

Molécule	Géométrie	Liaisons polarisées ?	Barycentres confondus ?	Polaire ou apolaire
CH_4				
CCl_4				
CH_3Cl				
NH_3				
BF_3				
SO_2				

TABLE 5 – Polarité de quelques molécules

Exercice 8 **Le moment dipolaire de l'eau** (★ ★ ★)

Données

Moment dipolaire de la liaison O–H : $\mu_{OH} = 1{,}51$ D Angle $\widehat{HOH} = 104{,}5°$ Valeur expérimentale pour la molécule : $\mu_{exp} = 1{,}85$ D

Q1 Représenter la molécule d'eau, ses charges partielles et les moments dipolaires de ses liaisons.

Q2 Montrer que le moment dipolaire de la molécule s'écrit $\mu_{H_2O} = 2\,\mu_{OH}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$ où θ est l'angle $\widehat{HOH}$.

Q3 Calculer μ_{H_2O} et comparer à la valeur expérimentale.

Q4 Quelle valeur obtiendrait-on si la molécule d'eau était linéaire ? Que peut-on en conclure sur sa géométrie ?

V Synthèse

A Tableau récapitulatif

Notion	À retenir	Outil
Schéma de Lewis	Doublets liants et non liants, octet et duet	$N_{\text{tot}} = \sum N_v - q$
Charge formelle	Somme égale à la charge de l'espèce	$CF = N_v - N_{nl} - N_l$
Liaison polarisée	Doublet attiré par l'atome le plus électronégatif	$\Delta\chi$; $\mu = \lvert\delta\rvert ed$
VSEPR	Les doublets se repoussent et s'éloignent au maximum	Type AX_nE_m, valeur de $n+m$
Polarité d'une molécule	Somme vectorielle des moments de liaison	Géométrie et symétrie

A savoir faire

- Compter les électrons de valence, en tenant compte de la charge globale de l'espèce.
- Construire un schéma de Lewis et vérifier le nombre total d'électrons.
- Connaître les règles du duet et de l'octet, ainsi que leur statut de règles générales avec des exceptions.
- Calculer les charges formelles et vérifier que leur somme égale la charge globale.
- Déterminer le sens de polarisation d'une liaison à partir des électronégativités.
- Distinguer charge formelle et charge partielle.
- Déterminer le type AXnEm à partir du schéma de Lewis.
- Distinguer géométrie électronique et géométrie moléculaire.
- Déterminer la polarité moléculaire par somme vectorielle des dipôles de liaison.
- Savoir qu'une molécule peut contenir des liaisons polaires tout en étant apolaire