

Université Constantine 1 — Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Module : Structure de la Matière (Chimie I) | L1 Chimie | 2025/2026

Corrigé du Travaux Dirigés N° 6

Liaison chimique, géométrie moléculaire et polarité

Enseignante : Dr. ZERDOUM Radia

Ce corrigé propose une démarche détaillée pour chacun des treize exercices du TD 6. Les étapes de raisonnement, les formules utilisées et les calculs intermédiaires sont explicités afin de permettre une auto-correction et une révision efficaces.

Exercice 1 — Structures de Lewis de molécules simples

Rappel de cours — méthode en cinq étapes

(1) Compter le nombre total d'électrons de valence ; (2) identifier l'atome central (le moins électronégatif, jamais H) ; (3) placer une liaison simple par atome lié ; (4) compléter les octets par des doublets non liants ; (5) former des liaisons multiples s'il manque des électrons, puis vérifier les charges formelles.

Molécule	e ⁻ de valence	Structure	Doublets liants / non liants	Octet
H ₂ O	8	H—O—H	2 liants / 2 non liants sur O	O : 8 e ⁻ ✓ ; H : 2 e ⁻ ✓
CH ₄	8	4 liaisons C—H	4 liants / 0 non liant	C : 8 e ⁻ ✓
NH ₃	8	3 liaisons N—H	3 liants / 1 non liant sur N	N : 8 e ⁻ ✓
CO ₂	16	O=C=O	4 liants / 4 non liants (2 par O)	C et O : 8 e ⁻ ✓
N ₂	10	N≡N	3 liants / 2 non liants (1 par N)	N : 8 e ⁻ ✓
HCN	10	H—C≡N	4 liants / 1 non liant sur N	C et N : 8 e ⁻ ✓

Contrôle systématique : le nombre total de doublets (liants + non liants) doit être égal à la moitié des électrons de valence comptés à l'étape 1. Pour CO₂ : 8 doublets pour 16 électrons ✓.

Exercice 2 — Structures à octet étendu ou incomplet

Espèce	e ⁻ autour de l'atome central	Statut de l'octet	Justification
BCl ₃	6	Incomplet	Le bore ne dispose que de 3 électrons de valence : il reste une lacune électronique, d'où le caractère d'acide de Lewis de BCl ₃
PCl ₅	10	Étendu	Le phosphore appartient à la période 3 : la couche de valence peut accueillir plus de 8 électrons (hypervalence)
SF ₆	12	Étendu	Même origine : le soufre est un élément de période 3, six liaisons S—F sont possibles

Espèce	e ⁻ autour de l'atome central	Statut de l'octet	Justification
NO	7 sur N	Impossible	Le nombre total d'électrons de valence est impair (5 + 6 = 11) : NO est un radical, avec un électron célibataire porté par l'azote

Retenir que l'octet étendu n'est envisageable qu'à partir de la période 3 : un atome de période 2 (C, N, O, F) ne peut jamais dépasser 8 électrons de valence.

Exercice 3 — Mésonérie et résonance

Rappel de cours

Les formes mésomères ne sont pas des molécules distinctes : la molécule réelle est un hybride de résonance, intermédiaire entre toutes les formes limites.

Ordre de liaison moyen = (nombre total de liaisons entre les deux atomes concernés, sommé sur les formes) / (nombre de formes limites).

Espèce	Formes limites	Ordre de liaison moyen	Conséquence expérimentale
O ₃	2	1,5	Les deux liaisons O—O sont identiques (128 pm), intermédiaires entre simple et double ; molécule coudée (≈ 117°)
CO ₃ ²⁻	3	4/3 ≈ 1,33	Les trois liaisons C—O sont équivalentes ; ion trigonal plan parfaitement symétrique
NO ₃ ⁻	3	4/3 ≈ 1,33	Même situation que le carbonate : trois liaisons N—O identiques
SO ₂	2	1,5	Deux liaisons S—O équivalentes ; molécule coudée (≈ 119°)

Erreur fréquente : relier les formes limites par une flèche d'équilibre (⇌). On utilise une flèche à double pointe (↔), qui ne traduit aucun échange réel entre structures.

Exercice 4 — Charges formelles

Rappel de cours

CF = (électrons de valence de l'atome isolé) – (électrons non liants) – ½ × (électrons partagés).

La somme des charges formelles doit être égale à la charge globale de l'espèce.

Question 1 — Ion ammonium NH₄⁺

Azote : CF = 5 – 0 – ½ × 8 = 5 – 4 = +1

Hydrogène : CF = 1 – 0 – ½ × 2 = 0 (pour chacun des quatre)

Somme : +1 + 4 × 0 = +1 ✓ — conforme à la charge de l'ion

Question 2 — Ion hydroxyde OH⁻

Oxygène : CF = 6 – 6 – ½ × 2 = 6 – 7 = -1

Hydrogène : CF = 1 – 0 – ½ × 2 = 0

Somme : -1 ✓

Question 3 — Monoxyde de carbone CO

Structure : C≡O, avec un doublet non liant sur chaque atome.

Carbone : $CF = 4 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = 4 - 5 = -1$

Oxygène : $CF = 6 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = 6 - 5 = +1$

Somme : 0 ✓ — la molécule est globalement neutre

Cas remarquable : CO est neutre mais présente une séparation formelle de charges, avec une charge négative sur le carbone — pourtant l'atome le moins électronégatif. C'est ce qui explique que CO se lie aux métaux par son atome de carbone (complexes carbonyles) et son affinité pour le fer de l'hémoglobine.

Exercice 5 — Notation AX_nE_m et géométrie

Rappel de cours

La géométrie électronique dépend de $(n + m)$; la géométrie moléculaire ne considère que les atomes liés (X), les doublets libres restant invisibles.

Répulsions par ordre décroissant : $E/E > E/X > X/X$ — chaque doublet libre referme les angles d'environ 2 à 2,5°.

Molécule	AX_nE_m	Géométrie électronique	Géométrie moléculaire	Angle
$BeCl_2$	AX_2	Linéaire	Linéaire	180°
BF_3	AX_3	Trigonale plane	Trigonale plane	120°
CH_4	AX_4	Tétraédrique	Tétraédrique	109,5°
NH_3	AX_3E	Tétraédrique	Pyramide trigonale	107°
H_2O	AX_2E_2	Tétraédrique	Coudée	104,5°
PCl_5	AX_5	Bipyramide trigonale	Bipyramide trigonale	90° et 120°
SF_6	AX_6	Octaédrique	Octaédrique	90°
SF_4	AX_4E	Bipyramide trigonale	Tétraèdre déformé (bascule)	$\approx 102^\circ$ et 173°
XeF_4	AX_4E_2	Octaédrique	Plan carré	90°
CO_2	AX_2	Linéaire	Linéaire	180°

Points de méthode : les liaisons multiples comptent pour un seul « X » (CO_2 est AX_2 malgré ses deux doubles liaisons). Dans une bipyramide trigonale, les doublets libres occupent toujours les positions équatoriales, moins contraintes — d'où la forme en bascule de SF_4 . Dans un octaèdre, deux doublets libres se placent en position axiale opposée, d'où le plan carré de XeF_4 .

Exercice 6 — Tableau récapitulatif des géométries

$n + m$	AX_n	AX_nE	AX_nE_2	AX_nE_3
2	Linéaire, 180° CO_2 , $BeCl_2$	—	—	—
3	Trigonale plane, 120° BF_3	Coudée, $\approx 119^\circ$ SO_2	—	—
4	Tétraédrique, 109,5° CH_4	Pyramide trigonale, 107° NH_3	Coudée, 104,5° H_2O	—
5	Bipyramide trigonale PCl_5	Tétraèdre déformé SF_4	Forme en T ClF_3	Linéaire XeF_2

$n + m$	AX_n	AX_nE	AX_nE_2	AX_nE_3
6	Octaédrique, 90° SF_6	Pyramide à base carrée BrF_5	Plan carré XeF_4	Forme en T (cas théorique)

La dernière case ($n + m = 6$ avec trois doublets libres, soit AX_3E_3) ne correspond à aucune molécule courante : elle est mentionnée pour la complétude du tableau. La forme en T réellement rencontrée est celle de ClF_3 , issue de la bipyramide trigonale.

Exercice 7 — Polarité des liaisons

Liaison	χ atome 1	χ atome 2	$\Delta\chi$	Nature de la liaison
H — H	2,2	2,2	0	Covalente apolaire
H — Cl	2,2	3,2	1,0	Covalente polaire
C — H	2,6	2,2	0,4	Covalente quasi apolaire (cas limite)
C — O	2,6	3,4	0,8	Covalente polaire
Na — Cl	0,9	3,2	2,3	Ionique
O — H	3,4	2,2	1,2	Covalente polaire

La liaison C—H se situe exactement à la frontière ($\Delta\chi = 0,4$) : on la considère en pratique comme apolaire, ce qui explique le caractère hydrophobe des chaînes hydrocarbonées. Les seuils de 0,4 et 1,7 sont des repères commodes, non des frontières strictes : aucune liaison n'est purement ionique ni purement covalente.

Exercice 8 — Polarité moléculaire : analyse vectorielle

Rappel de cours

Une molécule est polaire si la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison est non nulle. Deux conditions sont donc requises : des liaisons polaires ET une géométrie qui ne les compense pas.

Molécule	Géométrie	Résultante vectorielle	Conclusion
H_2O	Coudée ($104,5^\circ$)	Les deux vecteurs O—H ne s'opposent pas : ils s'additionnent selon la bissectrice	Polaire ($\mu = 1,85$ D)
CO_2	Linéaire	Les deux vecteurs C=O sont opposés et de même norme : ils s'annulent	Apolaire ($\mu = 0$ D)
NH_3	Pyramide trigonale	Les trois vecteurs N—H s'additionnent selon l'axe de la pyramide ; le doublet libre renforce le dipôle	Polaire ($\mu = 1,47$ D)
CCl_4	Tétraédrique	Les quatre vecteurs C—Cl, disposés symétriquement, ont une résultante nulle	Apolaire ($\mu = 0$ D)
CH_2Cl_2	Tétraédrique dissymétrique	Deux liaisons C—Cl fortement polaires d'un côté, deux C—H quasi apolaires de l'autre : aucune compensation	Polaire ($\mu \approx 1,60$ D)
BF_3	Trigonale plane	Trois vecteurs B—F à 120° dans un même plan : résultante nulle	Apolaire ($\mu = 0$ D)

CO_2 , CCl_4 et BF_3 illustrent le point essentiel : des liaisons polaires ne suffisent pas à rendre une molécule polaire — c'est la symétrie qui décide.

Exercice 9 — Calcul de moment dipolaire

Données : $\mu_{\text{obs}} = 1,03 \text{ D}$; $d = 1,275 \text{ \AA} = 1,275 \times 10^{-10} \text{ m}$; $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$; $1 \text{ D} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$.

Question 1 — Moment dipolaire purement ionique

Ce cas correspondrait à un transfert complet d'un électron, soit $q = e$:

$$\mu_{\text{ion}} = e \times d = 1,602 \times 10^{-19} \times 1,275 \times 10^{-10}$$

$$\mu_{\text{ion}} = 2,04 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$$

$$\text{Conversion : } \mu_{\text{ion}} = 2,04 \times 10^{-29} / 3,336 \times 10^{-30}$$

$$\mu_{\text{ion}} \approx 6,12 \text{ D}$$

Question 2 — Pourcentage ionique

$$\%_{\text{ionique}} = (\mu_{\text{obs}} / \mu_{\text{ion}}) \times 100 = (1,03 / 6,12) \times 100$$

$$\%_{\text{ionique}} \approx 17 \%$$

Question 3 — Commentaire

Avec $\Delta\chi = 3,2 - 2,2 = 1,0$, la liaison H—Cl se situe dans le domaine covalent polaire ($0,4 < \Delta\chi < 1,7$), ce que confirme le calcul : le caractère ionique n'est que de 17 %, la liaison reste donc majoritairement covalente. L'électron n'est pas transféré au chlore, il est seulement déplacé vers lui — d'où les charges partielles $\delta+$ sur H et $\delta-$ sur Cl.

Ordre de grandeur utile : le pourcentage ionique atteint environ 50 % pour $\Delta\chi \approx 1,7$, ce qui justifie le seuil conventionnel entre liaison covalente polaire et liaison ionique.

Exercice 10 — Classement par polarité

Rang	Molécule	$\mu \text{ (D)}$	Justification
1	CH_4	0	Tétraèdre parfaitement symétrique ; liaisons C—H quasi apolaires
1	CCl_4	0	Tétraèdre symétrique : les quatre moments C—Cl s'annulent malgré leur forte polarité
3	CHCl_3	$\approx 1,04$	Symétrie rompue par un seul H ; les trois moments C—Cl se compensent partiellement
4	CH_2Cl_2	$\approx 1,60$	Deux C—Cl du même côté : leurs moments s'additionnent efficacement
5	CHF_3	$\approx 1,65$	Même géométrie que CHCl_3 , mais $\Delta\chi(\text{C—F}) = 1,4 > \Delta\chi(\text{C—Cl}) = 0,6$

Classement : $\text{CH}_4 = \text{CCl}_4 < \text{CHCl}_3 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHF}_3$

Deux facteurs se combinent : la symétrie de la molécule d'abord, la polarité des liaisons ensuite. La comparaison $\text{CHCl}_3 / \text{CHF}_3$, de géométries identiques, isole le second facteur ; celle de CCl_4 et CH_2Cl_2 , de liaisons identiques, isole le premier.

Exercice 11 — Classification des liaisons

Substance	Nature de la liaison principale	Commentaire
Diamant (C)	Covalente	Réseau covalent tridimensionnel : chaque C est lié à quatre voisins — d'où la dureté extrême
Sel de table (NaCl)	Ionique	$\Delta\chi = 2,3$; transfert électronique et réseau d'ions Na^+ et Cl^-
Cuivre (Cu)	Métallique	Cations Cu^+ baignant dans une mer d'électrons délocalisés : conductivité et malléabilité
Quartz (SiO_2)	Covalente	Réseau covalent de tétraèdres SiO_4 reliés par les sommets
Sulfate de cuivre (CuSO_4)	Ionique et covalente	Liaison ionique entre Cu^{2+} et SO_4^{2-} , mais liaisons covalentes S—O à l'intérieur de l'anion
Diazote (N_2)	Covalente	Triple liaison $\text{N}\equiv\text{N}$, très forte ($945 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) — d'où l'inertie chimique du diazote

CuSO_4 illustre un cas fréquent : la nature de la liaison peut différer selon l'échelle considérée, à l'intérieur d'un ion polyatomique ou entre les ions.

Exercice 12 — Liaisons hydrogène et propriétés physiques

Question 1 — Températures d'ébullition de H_2O et H_2S

Dans H_2O , l'hydrogène est lié à l'oxygène, très électronégatif ($\chi = 3,4$) et porteur de deux doublets libres : chaque molécule peut établir jusqu'à quatre liaisons hydrogène avec ses voisines. Vaporiser l'eau exige donc de rompre ce réseau, d'où une température d'ébullition de 100°C .

Dans H_2S , le soufre est bien moins électronégatif ($\chi = 2,6$) et son rayon plus grand : aucune liaison hydrogène ne se forme, seules subsistent des forces de Van der Waals. Malgré une masse molaire supérieure (34 contre $18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), l'ébullition survient dès -60°C . La masse molaire n'est donc pas le facteur déterminant : c'est la nature des interactions intermoléculaires.

Question 2 — Miscibilité de l'éthanol et de l'éthane

L'éthanol porte un groupement —OH capable de donner et d'accepter des liaisons hydrogène avec l'eau : les interactions soluté-solvant remplacent avantageusement les interactions eau-eau rompues, d'où une miscibilité totale.

L'éthane C_2H_6 ne possède que des liaisons C—H quasi apolaires : il ne peut établir que des forces de London, trop faibles pour compenser la rupture du réseau de liaisons hydrogène de l'eau. Il reste donc insoluble — c'est le principe « qui se ressemble se dissout ».

Question 3 — Stabilisation de la double hélice de l'ADN

Les bases complémentaires s'apparient par liaisons hydrogène : deux entre adénine et thymine, trois entre guanine et cytosine. Prises isolément ces interactions sont faibles (10 à $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), mais leur très grand nombre le long de la chaîne assure la cohésion de la double hélice.

Leur faiblesse individuelle est précisément ce qui rend le système fonctionnel : la double hélice peut être ouverte localement, sans rupture des liaisons covalentes du squelette, lors de la réplication et de la transcription.

Exercice 13 — Synthèse du semestre : la molécule NH_3

Question 1 — Structure de Lewis

L'azote ($Z = 7 : 1s^2 2s^2 2p^3$) possède 5 électrons de valence, l'hydrogène 1 : soit 8 électrons au total, donc 4 doublets. Trois servent aux liaisons N—H , le quatrième reste non liant sur l'azote, dont l'octet est ainsi complet.

Question 2 — Notation VSEPR et géométrie

$n = 3$ atomes liés et $m = 1$ doublet libre $\rightarrow \text{AX}_3\text{E}$

Géométrie électronique tétraédrique ; géométrie moléculaire : pyramide trigonale, angle $\text{H—N—H} \approx 107^\circ$ (fermé par rapport à $109,5^\circ$ du fait de la répulsion du doublet libre)

Question 3 — Polarité

$\Delta\chi(\text{N—H}) = 3,0 - 2,2 = 0,8$: les trois liaisons sont covalentes polaires. La géométrie pyramidale ne permet aucune compensation vectorielle, et le doublet libre renforce encore la résultante selon l'axe de la pyramide.

NH_3 est une molécule polaire ($\mu = 1,47 \text{ D}$)

Question 4 — Interactions dans l'ammoniac liquide

- Liaisons hydrogène $\text{N—H}\cdots\text{N}$: l'azote est suffisamment électronégatif et porte un doublet libre accepteur — interaction dominante.
- Forces de Keesom (dipôle permanent $\leftrightarrow$ dipôle permanent), la molécule étant polaire.
- Forces de Debye et de London, toujours présentes mais minoritaires ici.

Ces liaisons hydrogène expliquent la température d'ébullition élevée de l'ammoniac (-33°C) au regard de sa faible masse molaire, et son emploi historique comme fluide frigorigène.

Question 5 — Liens avec les TD précédents

- TD 5 : configuration de l'azote $1s^2 2s^2 2p^3$, période 2, groupe 15, bloc p ; les trois électrons 2p célibataires (règle de Hund) justifient exactement les trois liaisons N—H .
- TD 5 : électronégativité élevée de N, conséquence d'une charge effective Z^* importante en fin de période 2 — c'est elle qui rend les liaisons N—H polaires.
- TD 4 : la quantification des niveaux d'énergie et la notion d'orbitale, qui sous-tendent la description des doublets liants et non liants.
- TD 1 et 2 : la masse molaire $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et les bilans de matière associés, par exemple pour la synthèse de Haber-Bosch $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ équilibrée au TD 2.

Annexe — Méthodes générales à retenir

1. Une structure de Lewis se construit toujours dans le même ordre : total des électrons de valence, atome central, liaisons simples, octets, liaisons multiples, charges formelles.
2. L'octet étendu est réservé aux éléments de période 3 et au-delà ; un atome de période 2 ne dépasse jamais 8 électrons de valence.
3. En VSEPR, une liaison multiple compte pour un seul X ; les doublets libres se placent en position équatoriale dans une bipyramide, en positions axiales opposées dans un octaèdre.

4. Une molécule est polaire si et seulement si elle possède des liaisons polaires ET une géométrie qui ne les compense pas.
5. Pourcentage ionique = $\mu_{\text{observé}} / (e \times d)$, avec d en mètres et le résultat converti en debyes si nécessaire.
6. Une liaison hydrogène suppose un H lié à F, O ou N, et un accepteur porteur d'un doublet libre : ces deux conditions doivent être vérifiées avant de conclure.