

Modèle de LEWIS des molécules et des ions

3

Les atomes sont liés entre eux au sein d'une molécule (ou d'un ion) par des interactions dites **intramoléculaires**. Il existe plusieurs modèles décrivant ces interactions, proposant des niveaux d'analyse des plus simples aux plus compliqués. Les modèles de mécanique quantique nécessitent des moyens informatiques lourds ne serait-ce que pour décrire des molécules d'une dizaine d'atomes.

Dans ce chapitre, nous détaillerons le modèle développé par G. LEWIS pour décrire la structure des molécules et ions. Ce modèle très simple ne nécessite qu'un crayon. Il a déjà été étudié et mis en œuvre dans les classes de lycée mais certains perfectionnements (charges formelles, formes mésomères) seront approfondis.

La connaissance de la formule moléculaire des molécules et des ions est souvent insuffisante pour pouvoir, de par sa seule analyse, déterminer leurs propriétés chimiques. Par exemple, pour les molécules hydrogénées construites à partir des atomes de la deuxième période de la classification périodique, comment peut-on « deviner » que le trihydrure de bore BH_3 capte facilement un ion hydruure H^- , alors que l'eau H_2O ne peut pas le faire, et qu'inversement H_2O peut capter un proton H^+ , et pas BH_3 ? Le formalisme de LEWIS permet de répondre à ces questions. Malgré la remarquable simplicité de sa description de la liaison chimique, le modèle de LEWIS fournit de nombreux enseignements.

1 Association d'atomes : molécules et ions

Depuis la fin du dix-neuvième siècle, les études de structure par des moyens physico-chimiques (spectroscopie, diffraction des rayons X) ont montré une grande diversité d'organisation de la matière. Il apparaît que dans de nombreuses situations, des structures de dimensions comparables à celles des atomes sont issues de l'interaction entre quelques atomes. La distinction entre molécules et ions se fait sur le critère de leur charge.

Une espèce polyatomique neutre est nommée **molécule** ; une espèce polyatomique chargée est appelée **ion** : **cation** si elle est chargée positivement, **anion** si elle est chargée négativement.

1.1 Stabilité des structures polyatomiques ; énergie de liaison

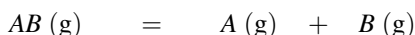
La raison essentielle de la formation de ces structures polyatomiques est la stabilité : l'édifice où les atomes sont en interaction est plus stable, d'énergie plus négative, que la situation où les atomes sont isolés, infiniment éloignés les uns des autres. Cette stabilité peut être appréciée de façon quantitative par la mesure de l'énergie à fournir pour rompre l'interaction

entre deux atomes en interaction dans une structure. Cette grandeur est appelée **énergie de liaison**.

Définition

On appelle énergie de liaison l'énergie à fournir à une quantité de matière précisée (en général une mole) pour casser la liaison existant entre deux atomes ou groupement d'atomes. Toutes les espèces sont en phase gazeuse.

La transformation chimique associée est notée :



où *A* et *B* représentent des atomes ou des groupements d'atomes.

L'énergie de la liaison entre les groupements *AB* est notée D_{AB} et est généralement exprimée en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Dans une structure polyatomique, les interactions entre les différents atomes ne sont pas toutes de même nature : certains atomes sont liés, c'est-à-dire plus proches voisins, d'autres ne le sont pas. Il faut connaître la structure spatiale de l'édifice pour savoir si deux atomes sont liés.

Par exemple, dans la molécule de chlorométhane CH_3Cl , il existe des liaisons entre atomes d'hydrogène et l'atome de carbone, une liaison entre l'atome de chlore et l'atome de carbone mais il n'existe pas de liaison entre l'atome de chlore et l'atome d'hydrogène. Un modèle correct de la liaison chimique doit en rendre compte et doit permettre de le prédire à partir de la connaissance des atomes qui constituent la molécule.

Le tableau 3.1 indique quelques énergies de liaison dans des molécules diatomiques simples

| Liaison | H_2 | O_2 | N_2 | F_2 | Cl_2 | HF | HCl | HBr |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|-----|-----|-----|
| $D_{AB} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 432 | 494 | 942 | 155 | 240 | 565 | 428 | 362 |

TABLE 3.1 – Énergies de liaison de molécules diatomiques simples

Il est important de retenir l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison entre deux atomes : quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec des variations notables. Un modèle performant de la liaison chimique doit tenter de rendre compte de tout ou partie de ses variations.

1.2 Géométrie des molécules et des ions

Les édifices polyatomiques sont caractérisés par une géométrie précise : distances entre atomes, arrangement spatial, angles entre directions définies par deux atomes liés. Des méthodes permettent de déterminer ces grandeurs.

Distances interatomiques dans les molécules et ions

Les tableaux 3.2 indiquent quelques distances entre atomes liés dans diverses molécules. Ceux-ci seront notés X et Y de façon générique.

| | | | | | | | | |
|---------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|-----------------|----|-----|-----|
| Liaison | H ₂ | O ₂ | N ₂ | F ₂ | Cl ₂ | HF | HCl | HBr |
| d_{XY} / pm | 75 | 121 | 110 | 142 | 199 | 92 | 127 | 141 |
| Liaison NN | NH ₂ NH ₂ | | HNNH | | N≡N | | | |
| d_{NN} / pm | 145 | | 125 | | 110 | | | |
| Liaison CC | CH ₃ CH ₃ | | CH ₂ CH ₂ | | HC≡CH | | | |
| d_{CC} / pm | 154 | | 134 | | 120 | | | |

TABLE 3.2 – Distances interatomiques observées dans les molécules

Les données précédentes montrent que la distance entre deux atomes liés ne dépend pas seulement de la nature des atomes en interaction mais de façon générale de l'édifice auquel ils appartiennent. Ici aussi, un modèle de la liaison chimique est d'autant plus performant qu'il rend compte de tout ou partie de ces variations.

Arrangement spatial

De nombreux ions ou molécules s'organisent autour d'un atome central. La géométrie observée est alors souvent décrite par des polyèdres bien connus (tétraèdre, octaèdre), la structure observée s'écartant éventuellement plus ou moins du polyèdre régulier. Une description précise nécessite alors les données numériques des différents angles. Il existe des modèles simples, mais hors-programme pour la filière MPSI qui permettent de prédire la géométrie autour de l'atome central.

Notons simplement que pour des formules comparables, les arrangements spatiaux peuvent être différents. La molécule de dioxyde de carbone CO₂ est linéaire tandis que la molécule de dioxyde de soufre SO₂ est coudée. La molécule d'ammoniac NH₃ est de forme pyramidale tandis que la molécule de borane BH₃ est plane.

2 Modèle de LEWIS des molécules et des ions

2.1 Introduction : les modèles de la liaison chimique

Le modèle de LEWIS

Ce modèle a été élaboré au début du vingtième par le chimiste américain Gilbert Newton LEWIS. L'idée fondatrice est que la liaison chimique est due à un **partage d'électrons entre atomes**. Les électrons concernés sont ceux qui sont les moins liés aux atomes, donc les électrons de valence. Les parties suivantes rappellent et précisent les règles qui permettent d'établir les formules des molécules et des ions. Le grand mérite du modèle de LEWIS est sa simplicité : il permet de rationaliser de nombreuses observations.

Approche quantique

L'apparition de la mécanique quantique a permis une description plus précise de la liaison chimique. Dans ce cadre, la liaison chimique peut être interprétée comme résultant de l'interaction entre orbitales atomiques d'énergies proches appartenant à des atomes voisins (les orbitales atomiques qui décrivent le comportement des électrons de valence). Cette approche est totalement en dehors du programme.

2.2 Électrons de valence des atomes des blocs *s* et *p*

Nous avons vu au chapitre 2 (*Classification périodique des éléments*) que les électrons de valence sont ceux des orbitales atomiques de plus grand nombre quantique principal n , et ceux des sous-couches en cours de remplissage. Les atomes des blocs *s* et *p* ont une configuration électronique [*cœur*] $ns^x np^y$, où [*cœur*] représente les électrons de cœur de l'atome (figure 3.1). Par conséquent, le nombre d'électrons de valence n_V de cet atome est $n_V = x + y$. Ainsi, par exemple, le bore B ou l'aluminium Al possèdent $n_V = 3$ électrons de valence, l'azote N, le phosphore P ou l'arsenic As possèdent $n_V = 5$ électrons de valence.

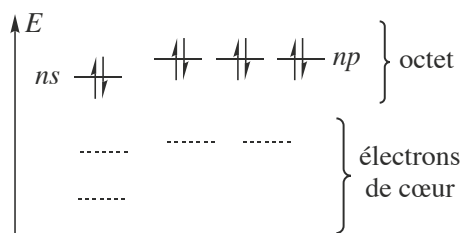


FIGURE 3.1 – Structure électronique des électrons de valence des gaz rares.

Les représentations de LEWIS concernent essentiellement les molécules constituées d'atomes des blocs *s* et *p* de la classification périodique. Les tentatives de description par cette même technique des molécules comportant des atomes des blocs *d* ou *f* ne permettent pas en général de déduire de façon satisfaisante les propriétés chimiques ou physiques réellement observées. Les métaux du bloc *d* nécessitent un modèle plus élaboré, comme celui des orbitales moléculaires, lequel dépasse le cadre de cet ouvrage. Les principes qui suivent dans ce chapitre sont appliqués essentiellement à des molécules ne comportant que des atomes des blocs *s* et *p*. Nous verrons cependant quelques cas de molécules faisant intervenir des atomes du bloc *d* et nous montrerons les limitations de ces cas.

2.3 Octet des composés monoatomiques stables

Les composés monoatomiques stables sont nombreux dans la nature : par exemple l'argon Ar, les ions chlorure Cl^- , les ions sodium Na^+ , les ions calcium Ca^{2+} . Les configurations électroniques de ces atomes et ions sont :

- Ar ($Z = 18$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$;
- Cl^- ($Z = 17$ et 1 électron supplémentaire) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$;
- Na^+ ($Z = 11$ moins 1 électron) : $1s^2 2s^2 2p^6$;
- Ca^{2+} ($Z = 20$ moins 2 électrons) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Tous ces composés possèdent $2 + 6 = 8$ électrons de valence (2 pour la sous-couche s et 6 pour la sous-couche p). Cet ensemble s'appelle un **octet**. Ce nombre **huit** correspond en fait au remplissage total des électrons s et p de la $n^{ième}$ couche de l'atome de la $n^{ième}$ période (figure 3.1).

2.4 Partage des électrons de valence ; symbolisme de LEWIS

L'idée de LEWIS est que l'échange des électrons de valence des atomes est à la base de la force intramoléculaire qui **lie** les atomes entre eux au sein d'une molécule. Il développe la notion de **liaison** interatomique. Le choix du symbole est simple : si deux atomes A et B d'une molécule sont en interaction par le biais de deux de leurs électrons de valence, alors on les représente tel que sur la figure 3.2 :



FIGURE 3.2 – Symbole de LEWIS de la liaison entre deux atomes A et B .

Le trait symbolise le **partage de deux électrons** entre les atomes A et B . Il se peut que ces atomes partagent plus de deux électrons ; nous verrons plus loin comment traiter ces cas. L'apport des électrons de valence peut ne pas avoir été « équitable ». Il est possible que lors de la formation de la molécule, ce soit l'atome A qui ait apporté les deux électrons et B aucun, ou encore que chacun ait apporté un électron. Une fois la molécule construite, les électrons étant des particules indiscernables, il est impossible de savoir de quel atome est issu un électron. On garde donc un symbole symétrique entre les atomes A et B , ne permettant pas de trancher. La notion de charge formelle qui sera vue ultérieurement permet de préciser les différentes contributions. D'autres symboles seront vus par la suite, complétant la représentation de LEWIS des molécules.

2.5 Règle de l'octet

L'observation d'une configuration électronique particulière pour les composés monoatomiques stables a conduit à établir la règle de l'octet :

Pour la plupart des composés stables constitués d'atomes des blocs s et p , chaque atome partage autant d'électrons que nécessaire pour s'entourer de son octet.

Cette règle n'est pas universelle, mais elle rend bien compte de la construction de très nombreuses molécules. Elle comporte des exceptions importantes :

- les composés **déficients** en électrons pour lesquels des atomes s'entourent de moins d'un octet d'électrons,
- les composés **hypervalents** pour lesquels des atomes s'entourent de plus d'un octet d'électrons.

L'étude de ces composés est réalisée plus loin dans le cours. Remarquons que les atomes de la première période de la classification périodique (H et He) ne sont pas régis par la règle de l'octet mais par la **règle du « duet »** (deux électrons), car la couche de valence de ces atomes est $1s$ qui ne peut contenir que deux électrons.

2.6 Les symboles de LEWIS

Chaque atome des blocs *s* et *p* au-delà de la première période de la classification périodique dispose de quatre orbitales atomiques de valence, chacune pouvant contenir zéro, un ou deux électrons. En mécanique quantique, un atome dans une molécule est décrit de manière assez similaire à un atome isolé. Ainsi, dans une molécule, chaque atome des blocs *s* et *p* dispose de quatre orbitales pouvant contenir zéro, un ou deux électrons. Le partage de deux électrons (un doublet) entre deux atomes a été précédemment symbolisé par un trait entre ces deux atomes. Mais ce symbole ne décrira pas l'ensemble des électrons de valence : certains ne seront pas partagés ; d'autres pourront être seuls dans une orbitale. Enfin, certaines orbitales de la couche de valence pourront être vides. Chacune de ces possibilités est décrite par un symbole, autour du symbole de l'élément chimique (tableau 3.3).

| | |
|----------|---|
| $A $ | Symbole de doublet non liant sur l'atome <i>A</i> |
| $A\cdot$ | Symbole d'électron célibataire sur l'atome <i>A</i> |
| $A\Box$ | Symbole de lacune électronique sur l'atome <i>A</i> |

TABLE 3.3 – Symboles de LEWIS

Il existe deux autres symboles de charges formelles, qui seront abordés ultérieurement.

2.7 Nombre total d'électrons et de paires de valence

La représentation de LEWIS de la molécule ou de l'ion modélise l'ensemble des électrons de valence de chacun de ses atomes et des électrons dus aux charges de l'ion : les électrons de valence de la molécule ou de l'ion. Il faut dans un premier temps en faire le décompte. Soit une molécule ou un ion de formule notée de manière générale $[X_i]^{z+}$, $i = 1$ à n , constituée des n atomes X_i , et porteur du nombre de charges total $+z$ (avec $z < 0$ pour un anion). Par exemple, pour les ions carbonate CO_3^{2-} , $X_1 = \text{C}$, $X_2 = \text{O}$, $X_3 = \text{O}$, $X_4 = \text{O}$ et $z = -2$. Soit n_{Vi} le nombre d'électrons de valence de l'atome X_i . Le nombre total d'**électrons de valence** de la molécule ou de l'ion est noté N_V . Le nombre total de **paires de valence** P_V de la molécule est la demi-somme des électrons de valence apportés par tous les atomes de la molécule et des électrons dus aux charges de l'ion. Nous avons alors :

$$N_V = \left(\sum_{i=1}^n n_{Vi} \right) - z \qquad P_V = E \left[\frac{1}{2} \left(\left(\sum_{i=1}^n n_{Vi} \right) - z \right) \right]$$

où $E[x]$ représente la partie entière de x .

Ainsi, les ions carbonate possèdent $P_V = (4 + 3 \times 6 + 2) \div 2 = 12$ paires de valence, 11 dues aux électrons de valence des atomes, et 1 aux électrons de la charge globale de l'ion.



L'utilisation de la fonction partie entière se justifie dans le cas des molécules ou ions possédant un nombre impair d'électrons. Prenons l'exemple de la molécule de monoxyde d'azote qui possède $N_V = 6 + 5 = 11$ électrons de valence donc cinq doublets et un **électron célibataire** (voir aussi 2.12).

Il est à noter que l'atome central de la molécule ou de l'ion est en général en position centrale de la classification périodique (milieu du bloc p), voire dans le bas de la classification périodique, ce qui autorise le phénomène d'hypervalence (*vide infra*).

2.8 Représentation de LEWIS des molécules simples

La représentation de LEWIS de la molécule indique tous les électrons de valence de manière à respecter, autant que faire se peut, la règle de l'octet pour tous les atomes (éventuellement du duet pour l'hydrogène). Cependant, donner la représentation de LEWIS suppose connu l'enchaînement des atomes dans la molécule. Il n'existe pas de méthode permettant d'établir cet enchaînement. Seules des techniques physiques (souvent spectroscopiques) ou chimiques permettent de le savoir. Par exemple, pour la molécule d'eau H_2O :

- l'enchaînement est $H-O-H$ (il n'y en a pas d'autre possibilité ici) ;
- la molécule possède $P_V = 4$ paires de valence ;
- chaque atome d'hydrogène est entouré d'une paire de valence : la règle du « duet » ne permet pas de lui en attribuer plus ;
- l'atome d'oxygène est entouré de deux paires liantes.

Il faut donc compléter sa représentation par deux paires, qui sont donc ici non liantes, c'est-à-dire non partagées avec un autre atome. Ainsi, l'atome d'oxygène respecte bien la règle de l'octet (figure 3.3).



FIGURE 3.3 – Représentation de LEWIS de la molécule d'eau

Exercice résolu

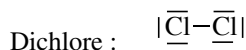
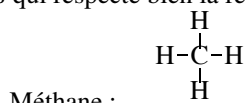
Représentations de LEWIS du méthane et du dichlore

Donner la représentation de LEWIS a) de la molécule de méthane CH_4 , b) de la molécule de dichlore Cl_2 .

Réponse :

a) L'atome de carbone est un atome central, car les atomes d'hydrogène ne peuvent pas se lier à plus d'un atome ; la molécule possède $P_V = 4$ paires de valence ; l'atome de carbone est entouré de quatre paires liantes. Il n'y a donc pas d'autres paires d'électrons à répartir. L'atome de carbone respecte bien la règle de l'octet (voir figure ci-dessous).

b) La molécule de dichlore possède $P_V = 7$ paires de valence. Une première sert à former la liaison chlore-chlore ; il reste donc six paires de valence à répartir sur la molécule. Chaque atome de chlore peut alors accepter trois paires de valence pour conduire à une représentation de LEWIS qui respecte bien la règle de l'octet pour chaque atome



2.9 Liaisons multiples

Dans l'exemple précédent du dichlore, molécule diatomique, le nombre de paires de valence est suffisant pour assurer la règle de l'octet pour chaque atome de chlore. En effet, chaque atome doit être entouré de 4 paires de valence. Il faudrait donc 8 paires de valence pour deux atomes. 6 sont non liantes, et 1 est partagée par deux atomes, donc est décomptée deux fois (une fois pour chaque atome). Prenons maintenant l'exemple du diazote N_2 , possédant $P_V = (5 \times 2) \div 2 = 5$ paires de valence à répartir. Une des paires d'électrons lie les deux atomes d'azote. Il en reste 4 à répartir sur 2 atomes, ce qui est insuffisant pour assurer la règle de l'octet pour les deux atomes d'azote.

Mais l'expérience montre que la liaison azote-azote est une liaison beaucoup plus difficile à rompre qu'une liaison chlore-chlore. De ce fait, on peut envisager une représentation de LEWIS faisant apparaître plus d'une paire d'électrons liant deux atomes dans une molécule : on parlera de **liaison double** (deux paires liantes) ou **triple** (trois paires liantes). Des exemples sont donnés à la figure 3.4.



FIGURE 3.4 – Représentations de LEWIS des molécules a) de diazote N_2 et b) de méthanal HCHO, faisant apparaître des liaisons multiples.

Par exemple, le diazote N_2 possède $P_V = \frac{2 \times 5}{2} = 5$ paires de valence. Afin que chaque atome d'azote respecte la règle de l'octet, 3 paires doivent être partagées par les deux atomes. La liaison azote-azote dans la molécule de diazote est qualifiée de liaison triple.

L'**indice de liaison** d'une liaison chimique entre deux atomes est définie en théorie de LEWIS comme le nombre de paires d'électrons mis en commun pour assurer la liaison entre les atomes. La théorie de LEWIS permet ainsi de corréler l'indice de liaison à des critères géométriques et énergétiques. Lorsque l'indice de liaison augmente entre deux atomes, la distance interatomique diminue et l'énergie de liaison augmente. Cette évolution est constatée pour les liaisons NN et CC (voir tableaux 3.2). La table 3.4 résume l'ensemble des données :

| | | | |
|---------------------------------------|-------------|-------------|------------------|
| | H_3C-CH_3 | $H_2C=CH_2$ | $H-C \equiv C-H$ |
| d / pm | 154 | 134 | 120 |
| $D / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 346 | 602 | 835 |
| | H_2N-NH_2 | $H-N=N-H$ | $N \equiv N$ |
| d / pm | 145 | 125 | 110 |
| $D / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 167 | 418 | 942 |

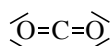
TABLE 3.4 – Distances interatomiques et énergies de liaison

Exercice résolu
Le dioxyde de carbone

Proposer une représentation de LEWIS de la molécule de dioxyde de carbone CO_2 .

Réponse :

La molécule possède $P_V = (4 + 6 \times 2) \div 2 = 8$ paires de valence. Deux sont utilisées dans un premier temps pour lier les atomes d'oxygène à l'atome de carbone. Il reste donc 6 paires de valence pour que chaque atome respecte la règle de l'octet. La seule possibilité est donc de faire partager plus d'une paire de valence aux atomes liés. La représentation de LEWIS du dioxyde de carbone est présentée figure ci-dessous.


2.10 Composés déficitaires en électrons

Le trihydrurobore BH_3 possède $N_V = 3 + 3 \times 1 = 6$ électrons de valence, donc trois paires de valence. Ce nombre est insuffisant pour que l'atome de bore puisse satisfaire à la règle de l'octet. Par conséquent, seules trois orbitales du bore sont occupées. Il reste une **orbitale vide**, symbolisée par une **lacune électronique**. La seule représentation de LEWIS possible est présentée figure 3.5 :



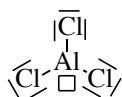
FIGURE 3.5 – Représentation de LEWIS de la molécule de trihydrurobore BH_3 faisant apparaître une lacune électronique

Exercice résolu
Le trichlorure d'aluminium

Proposer une représentation de LEWIS du trichlorure d'aluminium AlCl_3 ($Z(\text{Al}) = 13$).

Réponse :

L'atome d'aluminium possède 3 électrons de valence. Le nombre de paires de valence du trichlorure d'aluminium est $P_V = (1 \times 3 + 3 \times 7) \div 2 = 12$. La représentation de LEWIS faisant respecter la règle de l'octet aux atomes de chlore est présentée figure ci-dessous.



Cette représentation fait apparaître une lacune électronique sur l'atome d'aluminium.

2.11 Charges formelles

Cas des ions monoatomiques

Comme nous l'avons déjà vu, les ions (structures comportant un nombre d'électrons différent du nombre de protons) peuvent aussi être décrites par le modèle de LEWIS, avec l'introduction du symbole de la charge + ou -. Ainsi pour l'anion chlorure, l'atome de chlore possède $N_V = 7 - (-1) = 8$ électrons de valence, donc quatre paires de valence. Il possède 17 protons et $17 + 1$ électrons. Sa représentation de LEWIS est présentée figure 3.6 :



FIGURE 3.6 – Représentation de LEWIS de l'ion chlorure faisant apparaître une charge négative

Pour cette représentation de LEWIS, il peut être constructif d'introduire une nouvelle notion, la **charge formelle**, dont l'intérêt est de rendre compte, dans certaines situations, de la dissymétrie de répartition de charge dans une écriture de LEWIS. Par exemple, dans le cas de l'ion carbonate CO_3^{2-} déjà évoqué, la question se pose de l'attribution des charges à des atomes plutôt qu'à la structure dans son ensemble.

Calcul du nombre de charge formelle $c_F(X)$ d'un atome X

Cet excédent ou ce déficit en électron est modélisé comme étant parfaitement localisé sur un atome du composé, bien qu'*a priori* ce soit une propriété de l'ion dans son ensemble. Par exemple, l'ion hydroxyde HO^- possède $P_V = (1 + 6 - (-1)) \div 2 = 4$ paires de valence. La répartition de ces paires électroniques est donc présentée figure 3.7 :



FIGURE 3.7 – Représentation de LEWIS incomplète de l'ion hydroxyde présentant la répartition des doubles électroniques et oubliant la charge formelle

Le modèle de LEWIS attribue une **charge formelle** aux atomes. Pour cela, il faut comparer le nombre d'électrons de valence de l'atome seul (n_V) au nombre d'électrons de valence n_{V_m} dont s'est entouré l'atome dans la molécule. Pour ce décompte, un doublet non liant est considéré comme appartenant totalement à l'atome, et compte donc pour deux électrons. En revanche, un doublet liant est partagé entre deux atomes, donc ne compte que pour un électron pour l'atome considéré. Il est à noter que le décompte est différent du décompte utilisé pour vérifier la règle de l'octet, comme cela est traduit sur la figure 3.8.

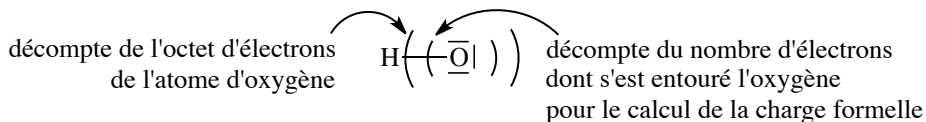


FIGURE 3.8 – Décompte du nombre d'électrons de l'atome d'oxygène pour la règle de l'octet (parenthèses extérieures) et pour le nombre de charges formelles (parenthèses intérieures) Ainsi, l'atome d'oxygène est entouré dans l'ion hydroxyde de $n_{V_m} = 3 \times 2 + 1 = 7$ électrons.

Définition

On appelle nombre de charge formelle de l'atome dans la molécule l'entier c_F tel que $c_F = n_V - n_{V_m}$. Si c_F est positif, l'atome est porteur de c_F charges positives, s'il est négatif, il est porteur de $-c_F$ charges négatives.

Pour l'ion hydroxyde, l'atome d'hydrogène possède un nombre de charge formelle égal à : $c_F = 1 - 1 = 0$, alors que l'atome d'oxygène possède un nombre de charge formelle égal à : $c_F = 6 - (3 \times 2 + 1 \times 1) = -1$. La représentation de LEWIS complète de l'ion hydroxyde attribue par conséquent la charge négative à l'atome d'oxygène (figure 3.9) :



FIGURE 3.9 – Représentation de LEWIS complète de l'ion hydroxyde attribuant la charge formelle à l'atome d'oxygène.

Exercice résolu
L'ion oxonium

Donner la représentation de LEWIS de l'ion oxonium H_3O^+

Réponse :

L'ion oxonium H_3O^+ possède $P_V = (1 \times 3 + 6 - 1) \div 2 = 4$ paires de valence, réparties comme indiqué figure ci-dessous.



Les atomes d'hydrogène possèdent un nombre de charge formelle $c_F = 1 - 1 = 0$, alors que l'atome d'oxygène possède un nombre de charge formelle :

$$c_F = 6 - (3 \times 1 + 1 \times 2) = +1.$$

La représentation de LEWIS complète de l'ion oxonium est présentée ci-dessous.



La charge formelle d'un atome **vérifiant la règle de l'octet** (ou du « duet » pour l'hydrogène) est directement liée au nombre de doublets liants qui l'entourent. Un rapide calcul permet de vérifier les résultats du tableau 3.5 pour les atomes de la deuxième période de la classification périodique :

| Atome | C | N | | O | | | F | |
|---------------------------|---|----|---|----|----|---|----|---|
| Nombre de doublets liants | 4 | 4 | 3 | 2 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| Charge formelle | 0 | +1 | 0 | -1 | +1 | 0 | -1 | 0 |

TABLE 3.5 – Charge formelle et nombre de doublets pour les atomes de la deuxième période

Un peu de pratique permet de trouver la représentation de LEWIS en évitant des calculs fastidieux.

Séparation de charges dans une molécule

L'exemple de l'acide nitrique HNO_3 illustre le fait que, même si la molécule n'est pas chargée, il peut être nécessaire de faire apparaître des charges formelles dans la représentation de LEWIS. Dans cette molécule, les atomes d'oxygène sont liés à l'atome d'azote, et l'atome d'hydrogène est lié à un atome d'oxygène. La structure n'est pas cyclique (ces données structurales sont issues de l'expérience). On a donc le squelette présenté figure 3.10.

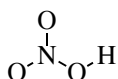


FIGURE 3.10 – Squelette de la molécule d'acide nitrique.

Le nombre de paires de valence est $P_V = (1 + 5 + 3 \times 6) \div 2 = 12$. Une répartition possible de ces paires respectant la règle de l'octet pour chaque atome est présentée figure 3.11.

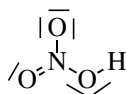


FIGURE 3.11 – Répartition possible des doublets de l'acide nitrique (représentation de LEWIS incomplète).

D'autres répartitions respectant la règle de l'octet pour chaque atome sont possibles (figure 3.12.a et b).

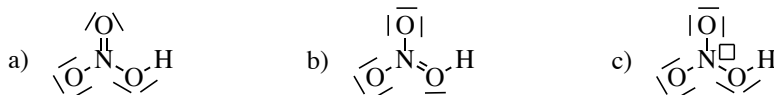


FIGURE 3.12 – Autres répartitions possibles des paires de valence pour l'acide nitrique a) et b) acceptables selon la règle de l'octet et c) ne respectant pas la règle de l'octet (représentations de LEWIS incomplètes car oubliant les charges formelles).

Pour la première répartition proposée des électrons, l'atome d'hydrogène possède un nombre de charge formelle $c_F = 1 - 1 = 0$, les atomes d'oxygène porteurs de deux paires non liantes possèdent un nombre de charge formelle $c_F = 6 - 6 = 0$, l'atome d'oxygène porteur de trois paires non liantes possède un nombre de charge formelle $c_F = 6 - 7 = -1$ et l'atome d'azote

possède un nombre de charge formelle $c_F = 5 - 4 = +1$. Une représentation de LEWIS possible est présentée figure 3.13.

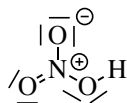


FIGURE 3.13 – Une représentation de LEWIS possible de l'acide nitrique.

Bien que l'acide nitrique ne soit pas un ion, la représentation de LEWIS fait intervenir des charges formelles, dont la somme est bien sûr nulle. Cette situation est appelée **séparation de charges**; elle est en général à éviter car considérée comme énergétiquement défavorable pour la stabilité d'une structure. L'exemple de l'acide nitrique montre que cela est parfois inévitable. Notons enfin que les autres répartitions des paires de valence conduisent à d'autres représentations de LEWIS, présentées sur la figure 3.14.

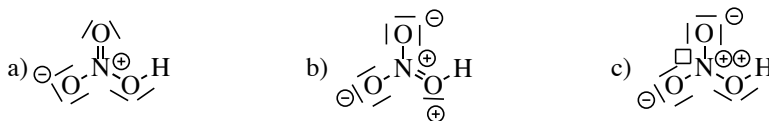


FIGURE 3.14 – Autres représentations de LEWIS possible de l'acide nitrique.

Les représentations b) et c) sont des modèles peu acceptables, car elles attribuent un grand nombre de charges formelles d'une part et présentent éventuellement (cas c) des lacunes électroniques donc un non respect de la règle de l'octet. Ce ne sont pas des représentations fausses, mais elles modélisent mal l'espèce chimique.

La représentation de LEWIS a) présente une répartition électronique analogue à la première présentée, mais fait jouer un rôle différent aux atomes d'oxygène.

2.12 Composés présentant des électrons célibataires

Le monoxyde d'azote NO possède $N_V = 5 + 6 = 11$ électrons de valence. Ce nombre étant impair, la représentation de LEWIS présente donc 5 paires de valence et un **électron non apparié** (aussi appelé **électron célibataire**).

La figure 3.15 propose toutes les possibilités de répartition des paires de valence pour lesquelles les atomes ne dépassent pas la règle de l'octet.



FIGURE 3.15 – Répartitions possibles des doublets du monoxyde d'azote sans dépassement de la règle de l'octet (représentations de LEWIS incomplètes, sans charges formelles).

Il faut ensuite placer l'électron célibataire et les lacunes électroniques. Les représentations a), c), d) et e) (figure 3.16) ne laissent qu'un seul choix possible, la représentation b) deux choix possibles, la représentation f) aucune possibilité ne dépassant pas la règle de l'octet.

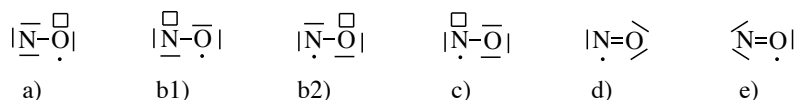


FIGURE 3.16 – Répartitions possibles des électrons de valence du monoxyde d'azote sans dépassement de la règle de l'octet (représentations incomplètes, sans charges formelles).

Le calcul des charges formelles, pour lequel un électron célibataire est compté comme un électron appartenant en propre à l'atome qui le porte, conduit aux représentations de LEWIS possibles présentées figure 3.17.

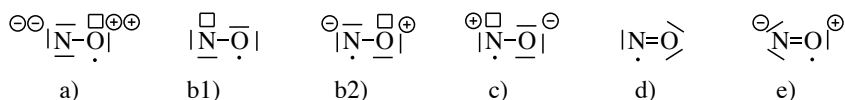


FIGURE 3.17 – Représentations de LEWIS envisageables pour le monoxyde d'azote.

Les représentations a), b1), b2) et c) bien que justes, ne modélisent pas correctement la molécule, car elles font apparaître une lacune électronique. L'existence d'une lacune électronique n'est pas en soi un critère de rejet (il existe des composés lacunaires), mais s'il existe des représentations de LEWIS (telles que d) et e) qui ne présentent pas de lacune, elles représenteront mieux la réalité du composé. La représentation d) semble la plus acceptable car elle ne fait pas intervenir de séparation de charge, énergétiquement coûteuse. Remarquons qu'il n'existe pas de représentation de LEWIS permettant de respecter la règle de l'octet pour tous les atomes simultanément du fait du nombre impair d'électrons de valence.

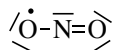
Exercice résolu

Le dioxyde d'azote

Proposer une représentation de LEWIS de la molécule de dioxyde d'azote NO_2 pour laquelle l'atome d'azote respecte la règle de l'octet.

Réponse :

La molécule de dioxyde d'azote possède $n_V = 1 \times 5 + 2 \times 6 = 17$ électrons de valence, soit 8 paires de valence et un électron célibataire. Une représentation de LEWIS possible est :



2.13 Dépassement de la règle de l'octet ; hypervalence

Origine de l'hypervalence

L'analyse spectroscopique de la molécule d'hexafluorure de soufre SF_6 montre que ce composé ne comporte que des liaisons soufre-fluor. Par conséquent, l'atome de soufre est au moins entouré de six paires de valence et dépasse la règle de l'octet.

Pour expliquer ce phénomène, revenons à la description orbitale de la liaison chimique :

la liaison s'établit par utilisation des électrons de valence de l'atome. Pour les atomes de la deuxième période de la classification périodique (C, N, O...) ces électrons appartiennent aux orbitales atomiques (OA) $2s$ et $2p$, au nombre de 4. Les orbitales atomiques d'énergie immédiatement supérieures sont les OA $3s$. Pour l'atome de soufre, les électrons de valence sont les électrons des OA $3s$ et $3p$. Or, la couche de nombre quantique principal $n = 3$ est aussi constituée des OA $3d$, très proches en énergie des OA $3p$, qui pourront être utilisées pour conduire à la formation de liaisons. On dispose ainsi de $1 + 3 + 5 = 9$ orbitales pouvant contenir *a priori* autant de paires liantes.

À partir de la troisième période de la classification périodique, les atomes d'une molécule peuvent s'entourer de plus de 8 électrons, phénomène appelé **hypervalence**. En pratique, les atomes de phosphore P et de soufre S peuvent s'entourer de 4, 5 ou 6 paires de valence et les atomes d'halogène (Cl, Br, I) comme les atomes des gaz rares peuvent s'entourer de 4 à 8 paires de valence. Le phénomène d'hypervalence est totalement exclu pour les atomes de la deuxième période (C, N et O).

Hypervalence nécessaire

La molécule SF_6 possède $P_V = (6 + 6 \times 7) \div 2 = 24$ paires de valence, et la représentation de LEWIS de la molécule est présentée figure 3.18. Le nombre de charge formelle de l'atome de soufre est bien de $c_F = 6 - 6 = 0$ et celui des atomes de fluor est de $c_F = 7 - 7 = 0$.



FIGURE 3.18 – Représentation de LEWIS de l'hexafluorure de soufre SF_6

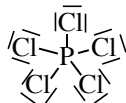
Exercice résolu

Le pentachlorure de phosphore

Proposer une représentation de LEWIS du pentachlorure de phosphore PCl_5 pour lequel on observe expérimentalement que les cinq atomes de chlore sont liés à l'atome de phosphore.

Réponse :

La molécule PCl_5 possède $P_V = (5 + 5 \times 7) \div 2 = 20$ paires de valence. Chaque atome de chlore est lié à l'atome de phosphore par une paire liante. Il reste donc 15 doublets à répartir. Chaque atome de chlore s'entoure de 3 paires non liantes afin de respecter la règle de l'octet.



On vérifie que la charge formelle des atomes de chlore et de l'atome de phosphore est bien nulle ($c_F(Cl) = 7 - (3 \times 2 + 1 \times 1) = 0$ et $c_F(P) = 5 - (5 \times 1) = 0$).

Hypervalence préférable

Pour certains composés, l'hypervalence n'est pas indispensable à la description de LEWIS de la molécule, mais rend mieux compte de ses propriétés physiques. L'acide sulfurique H_2SO_4 illustre cela : pour cette molécule, $P_V = (2 \times 1 + 6 + 6 \times 4) \div 2 = 16$, ce qui conduit à une répartition des paires de valence, puis des charges formelles selon la figure 3.19.

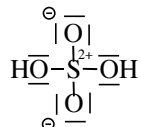


FIGURE 3.19 – Représentation de LEWIS de l'acide sulfurique faisant respecter la règle de l'octet à tous les atomes.

Cette représentation de LEWIS suggère que les liaisons S–O sont de même nature (liaison simple), donc de longueur très voisine. Cependant on observe expérimentalement que les liaisons S–O (oxygène non lié à un hydrogène) sont plus courtes que les liaisons S–OH.

Cette représentation de LEWIS, si elle est correcte, n'est cependant pas la plus apte à rendre compte des propriétés de la molécule. L'analyse des longueurs de liaison conduit à préférer une représentation de LEWIS où les liaisons S–O (oxygène non lié à un hydrogène) sont des liaisons doubles. L'utilisation de la possibilité d'hypervalence de l'atome de soufre permet alors de proposer une autre représentation de LEWIS de l'acide (figure 3.20).

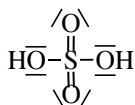


FIGURE 3.20 – Représentation de LEWIS de l'acide sulfurique utilisant la possibilité d'hypervalence de l'atome de soufre

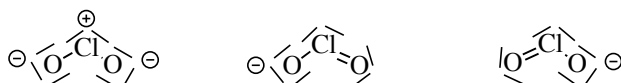
Exercice résolu

L'ion chlorite

Proposer une représentation de LEWIS de l'ion ClO_2^- où tous les atomes respectent la règle de l'octet. Proposer deux représentations de LEWIS hypervalentes.

Réponse :

L'ion ClO_2^- possède $P_V = (1 \times 7 + 2 \times 6 - (-1)) \div 2 = 10$ paires de valence. La représentation de LEWIS pour laquelle tous les atomes respectent la règle de l'octet fait apparaître une séparation de charges. L'atome de chlore est dans la troisième période de la classification périodique : il peut être hypervalent. Deux autres représentations de LEWIS sont alors possibles et toutes les possibilités sont représentées figure ci-dessous.



En l'absence d'une étude systématique de toutes les propriétés des espèces étudiées, le bon réflexe est de proposer des représentations qui privilégient les **liaisons multiples**, et donc l'**hypervalence**, plutôt que la **séparation de charges** lorsque l'atome central appartient à la troisième période (ou plus) de la classification périodique. L'hypervalence est totalement exclue pour les atomes de la première période de la classification périodique.

2.14 Molécules possédant des atomes du bloc *d*

Les électrons de valence des atomes du bloc *d* de la période *n* sont les électrons *ns*, *np* et $(n-1)d$. On peut étendre les représentations de LEWIS des molécules à celles contenant des atomes du bloc *d*. La figure 3.21 en présente quelques exemples (Mn : [Ar]3d⁵4s², Cr : [Ar]3d⁴4s², Os : [Kr]5s²5p⁶5d⁶6s²).

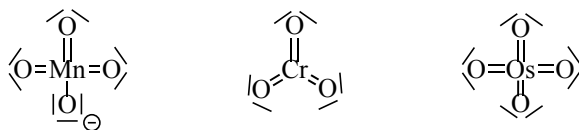


FIGURE 3.21 – Représentation de LEWIS de molécules et ions faisant intervenir des atomes du bloc *d*.

Il faut toutefois noter que les représentations de LEWIS des molécules contenant des atomes du bloc *d* peuvent ne pas représenter correctement les propriétés physico-chimiques de la molécule. Ainsi, la représentation de LEWIS du trichlorure de fer FeCl₃ fait apparaître un électron célibataire, alors que cette molécule est plutôt réputée être un acide de LEWIS. Par ailleurs, sa géométrie dans l'espace ne correspond pas à celle prévue par une théorie (dite VSEPR), qui s'appuie sur les formules de LEWIS des édifices chimiques (cette théorie n'est pas examinée ici).

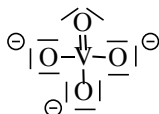
Exercice résolu

L'ion métavanadate

Proposer une représentation de LEWIS de l'ion métavanadate VO₄³⁻ faisant apparaître le moins de charges formelles (donnée : $Z(V) = 23$).

Réponse :

La configuration électronique de l'atome de vanadium est V : 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²3d³. Les électrons de valence sont les électrons 4s et 3d au nombre de 5. Par conséquent l'ion métavanadate possède $P_V = (1 \times 5 + 4 \times 6 - (-3)) \div 2 = 16$ paires de valence. Afin de faire apparaître le moins de charges formelles dans la représentation de LEWIS, il faut utiliser la possibilité d'hypervalence de l'atome de vanadium (voir figure ci-dessous).



2.15 Représentations de LEWIS et réactivité chimique

En introduction de ce chapitre, nous nous proposons d'expliquer pourquoi le trihydrurobore BH_3 réagit « facilement » avec l'ion hydrure H^- , alors que l'eau réagit avec un proton H^+ . Le formalisme de LEWIS attribue une **lacune électronique** à BH_3 , c'est-à-dire que cette molécule ne satisfait pas la règle de l'octet. Afin de pallier ce manque, la molécule de BH_3 peut s'associer à une molécule avec qui elle pourra partager un électron, afin de respecter la règle de l'octet. Inversement, le proton H^+ est porteur d'une lacune électronique, qu'il comblera avec la molécule d'eau alors qu'il ne le peut pas avec la molécule de trihydrurobore (figure 3.22).

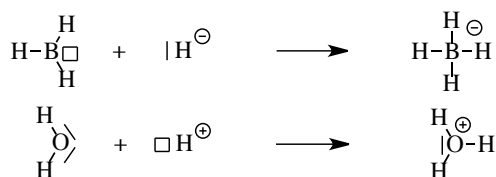


FIGURE 3.22 – Réaction du trihydrurobore avec l'ion hydrure et de l'eau avec le proton

Ainsi, le formalisme de LEWIS permet, avec des outils modestes, d'expliquer et de justifier certains aspects de la structure et de la réactivité des ions et molécules.

3 Mésonérie

3.1 Plusieurs représentations de LEWIS possibles

Certains exemples (monoxyde d'azote ou acide sulfurique) ont montré que la représentation de LEWIS d'une molécule n'est pas forcément unique. Ceci signifie-t-il que les représentations des figures 3.19 et 3.20 modélisent deux molécules différentes ? Il n'en est rien : l'acide sulfurique est unique, mais le modèle de LEWIS dans lequel il a été choisi de le représenter autorise plusieurs réponses possibles. Il se peut toutefois que certaines formes de LEWIS représentent mieux certaines propriétés chimiques expérimentales que d'autres. Toutefois, c'est l'ensemble des formes de LEWIS possibles, appelées **formes mésomères** du composé, qui traduit au mieux la répartition des électrons de valence.

3.2 Délocalisation des électrons

HNC_2^{2-} , dianion de l'acide carbamique, est un ion dont l'atome de carbone est central, et l'atome d'hydrogène est porté par l'atome d'azote. Plusieurs formes mésomères permettent de décrire l'ion dans le modèle de LEWIS. L'ensemble de ces représentations ne décrit qu'un **seul composé**, chaque forme mésomère est séparée de l'autre par une **flèche à deux points**, et l'ensemble des représentations est placée **entre deux crochets** (figure 3.23).

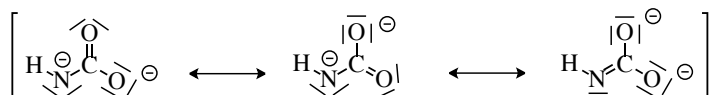


FIGURE 3.23 – Plusieurs représentations de LEWIS du dianion de l'acide carbamique

L'ensemble des formes mésomères montre que les deux charges formelles négatives (donc les électrons excédentaires) ne sont pas localisées sur deux atomes en particulier, mais sur trois atomes (O, O et N) ; on parle de **délocalisation des électrons**. Il est à noter que les trois formes mésomères ne sont pas les seules possibles. D'autres peuvent être déterminées, mais font apparaître des atomes qui ne respectent pas la règle de l'octet. Elles sont ici négligées car jugées « peu contributives » à la description de l'ion réel.

3.3 Formes mésomères et structure électronique

Lorsqu'une molécule possède des électrons qui peuvent être délocalisés, de nombreuses formes mésomères sont envisageables. Il ne faut pas oublier que l'objectif des formes de LEWIS est de fournir une description des molécules en accord avec les propriétés physico-chimiques de la molécule. Il faut donc s'abstenir de proposer certaines formes mésomères qui représenteraient peu la réalité. Pour cela certaines règles empiriques sont à respecter :

- les formes mésomères qui représentent le mieux la réalité sont celles qui font respecter la **règle de l'octet** au plus grand nombre d'atomes de la molécule (en particulier pour les atomes de la deuxième période de la classification périodique) ;
- les formes mésomères qui représentent le mieux la réalité sont celles qui font apparaître **le moins de séparation de charge** au sens des charges formelles ; cette modélisation peut être obtenue par l'utilisation de l'**hypervalence** pour les atomes de la troisième période, et au-delà ;
- les formes mésomères qui représentent le mieux la réalité sont celles qui attribuent les **charges formelles négatives** aux atomes **les plus électronégatifs** et les **charges formelles positives** aux atomes **les plus électropositifs**. Il est à noter que cette règle est parfois en contradiction avec la règle de l'octet, qui reste la plus importante à suivre.

Ainsi, le méthanal peut être décrit par trois formes mésomères (figure 3.24).

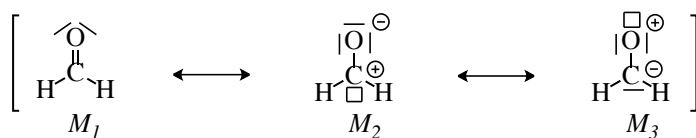


FIGURE 3.24 – Plusieurs représentations de LEWIS du méthanal.

La forme M_1 est de loin la plus représentative de la molécule de méthanal car sans séparation de charge. La forme M_2 représente un peu moins bien la réalité de cette molécule, car la règle de l'octet n'est pas suivie par l'atome de carbone et il y a séparation de charge. Cependant, cette forme reste légitime : en effet, on observe expérimentalement que le méthanal est capable de se lier grâce à son atome de carbone à un autre atome porteur d'un doublet non liant. Enfin, la forme M_3 représente très peu la réalité, car non seulement l'oxygène ne respecte pas la règle de l'octet, mais de plus les charges formelles sont réparties en contradiction avec l'électronégativité relative de ces atomes ($\chi(\text{C}) < \chi(\text{O})$).

3.4 Symbole de mouvement électronique

La détermination d'une formule de LEWIS peut être un exercice assez long (calcul du nombre de paires de valence, du nombre de charge formelle pour chaque atome...) et apparaît encore plus fastidieuse lorsqu'il y a de nombreuses formes mésomères à dessiner. Pour aller plus vite, on dispose d'un outil : le **symbole des mouvements électroniques** à l'intérieur d'une représentation de LEWIS.

Principe de base

Une flèche traduit le changement de statut d'un doublet d'électrons.

Une flèche part toujours d'un doublet électronique.

Un doublet non liant, affecté en totalité à un atome, peut formellement être engagé dans une liaison entre deux atomes : dans ce cas, il y a réaffectation des électrons de ce doublet qui sont désormais équitablement partagés entre les atomes en jeu. La flèche part du doublet dans sa position initiale, et pointe soit vers l'atome qui accepte le doublet, soit vers la position où il sera doublet de liaisons entre deux atomes. On ne fait que trouver une autre représentation de LEWIS, à partir d'une représentation de LEWIS supposée exacte. De ce fait, une flèche ne peut que partir d'un doublet non liant ou d'un doublet d'une liaison multiple.

Flèches de mouvement électronique

Dans la suite, on ne préjuge pas de la charge que portent les atomes *A* et *B* et des charges formelles attribuées aux atomes dans l'écriture initiale. Les charges qui sont représentées résultent du mouvement décrit. Un premier mouvement électronique possible consiste à attribuer un doublet de liaison multiple partagé entre deux atomes à un seul des deux atomes (figure 3.25).

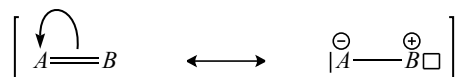


FIGURE 3.25 – Symbole de mésométrie attribuant un doublet de liaison multiple, partagé entre deux atomes, à un seul des deux atomes.

Lors de ce mouvement électronique, l'atome *A* récupère l'électron antérieurement partagé avec l'atome *B*. De ce fait, il gagne un nombre de charge formelle -1 , et inversement, l'atome *B* gagne un nombre de charge formelle $+1$. D'autre part, le doublet liant initialement partagé est désormais intégralement porté par l'atome *A* : il prend le statut de **doublet non liant**. Inversement, une orbitale de *B* était occupée par le doublet liant et se retrouve vide : *B* est désormais porteur d'une **lacune électronique**. Soulignons ici que la notion de « mouvement des électrons » ne prétend pas *décrire* une réalité physique mais facilite le passage d'une écriture de LEWIS à une autre écriture de LEWIS. Ainsi le méthanal est une molécule qui peut être dessinée sous au moins deux formes mésomères, lesquelles sont décrites très rapidement grâce à l'outil des flèches de mouvement électronique (figure 3.26).

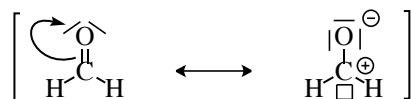


FIGURE 3.26 – Exemple de flèche de mouvement électronique permettant de décrire le méthanal sous deux formes mésomères.

Le mouvement électronique inverse prend la représentation de la figure 3.27.

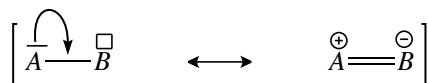


FIGURE 3.27 – Symbole de mésométrie faisant partager un doublet entre deux atomes adjacents porteur d'une part d'un doublet non liant et d'autre part d'une lacune électronique.

Ici, l'écriture initiale a été choisie sans charges partielles. On peut, par exemple, symboliser le retour à la représentation de LEWIS neutre du méthanal (figure 3.28).

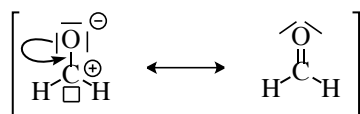


FIGURE 3.28 – Exemple de flèche de mouvement électronique permettant de décrire le méthanal sous deux formes mésomères.

Dans cet exemple, l'écriture initiale comporte des atomes affectés de charges partielles.

Combinaison de flèches de mouvement électronique

Le seul mouvement électronique décrit précédemment n'est que rarement utilisé seul car la description de l'ensemble des formes mésomères nécessite souvent de répartir différemment un grand nombre d'électrons dans la molécule. Ainsi, pour décrire les trois formes mésomères les plus représentatives de l'ion carbonate, on peut passer intermédiairement par une forme mésomère peu représentative ne respectant pas la règle de l'octet (figure 3.29).

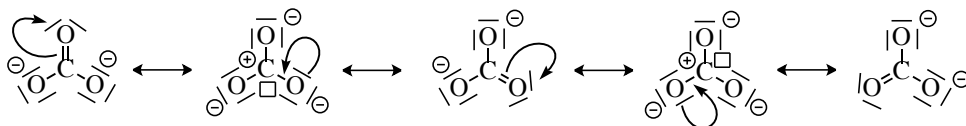


FIGURE 3.29 – Utilisation des flèches de mouvement électronique pour représenter différentes formes mésomères de l'ion carbonate.

Mais, pour s'affranchir des formes mésomères les moins représentatives (celles où tous les atomes portent des charges partielles), deux flèches de mouvement électronique « en cascade » peuvent être représentées sur une même représentation de LEWIS (figure 3.30).

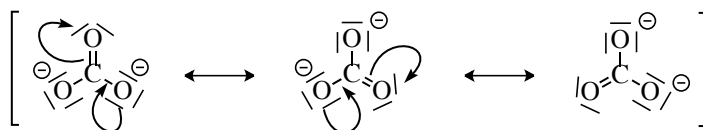


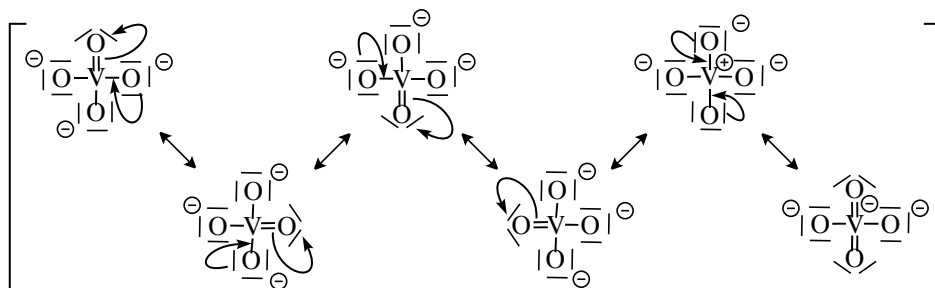
FIGURE 3.30 – Utilisation en cascade des flèches de mouvement électronique pour représenter différentes formes mésomères de l’ion carbonate

Exercice résolu

Formes mésomères de l’ion métavanadate

Proposer des flèches de mouvement électronique permettant de trouver toutes les formes mésomères les plus représentatives de l’ion métavanadate VO_4^{3-} .

Réponse :



Parmi les nombreuses formes mésomères qu’on peut représenter, 4 possèdent des charges négatives sur l’atome d’oxygène, plus électronégatif que l’atome de vanadium : ce sont les plus représentatives. Deux autres sont dessinées, mais modélisent moins bien l’ion car pour l’une d’elles, l’atome de vanadium (atome peu électronégatif) est porteur de la charge négative et pour l’autre la représentation fait apparaître une séparation de charges.

3.5 Système conjugué et longueur de liaison

Que se passe-t-il lorsque, dans une molécule, une même liaison entre deux atomes est décrite soit par une liaison simple, soit par une liaison double ? Citons deux exemples : la molécule de buta-1,3-diène (figure 3.31) et la molécule de benzène (figure 3.32).

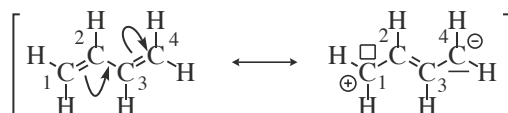


FIGURE 3.31 – Deux formes mésomères du buta-1,3-diène.

Dans le cas du butadiène, on a $d(C^1C^2) = d(C^3C^4) = 134 \text{ pm}$ et $d(C^2C^3) = 146 \text{ pm}$. On remarque que la liaison C^2C^3 est de longueur intermédiaire entre celle d'une liaison $-C-C=$ simple (151 pm) et celle d'une liaison $-C=C-$ double (133 pm, ce qui constitue un très faible écart avec $d(C^3C^4)$). Pour cette molécule, les critères précédemment édictés montrent que la structure à séparation de charges contribue faiblement à la description de la structure.

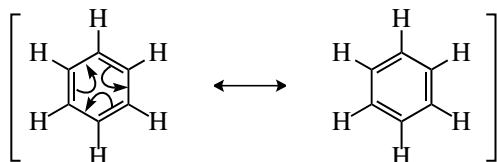


FIGURE 3.32 – Deux formes mésomères du benzène.

Dans le cas du benzène, les deux formes mésomères sont équivalentes et on ne peut trancher entre l'une ou l'autre. Les liaisons C-C sont toutes équivalentes, et expérimentalement on a $d(CC) = 139 \text{ pm}$ (il faut toutefois modérer le raisonnement : alors que la mésomérie prédit une structure carrée pour le cyclobuta-1,3-diène, l'expérience montre que la molécule est rectangulaire, ce qui constitue un exemple de limite du modèle de la mésomérie).

Enfin, la mésomérie permet d'expliquer l'**égalité des longueurs** des liaisons CO de l'ion carbonate (figure 3.30 page 168) dans un environnement isotrope : les trois formes mésomères sont symétriques ; elles représentent donc toutes la réalité de manière équivalente. Or chaque atome d'oxygène est représenté à deux reprises par une liaison simple, et à une reprise par une liaison double. Les trois liaisons CO sont donc identiques et présentent un caractère intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double.

4 Polarité des molécules

Les charges présentes dans les milieux matériels (protons localisés dans les noyaux des atomes et électrons en périphérie des atomes) n'occupent pas les mêmes régions de l'espace. Cette distribution inhomogène des charges permet de rendre compte des interactions entre deux molécules, ou entre un ion et une ou plusieurs molécules. Cela est essentiel pour expliquer les forces intermoléculaires, la cohésion des phases liquides, certaines propriétés des solvants et la solvatation des ions.

4.1 Notion de moment dipolaire électrostatique

Un **dipôle électrostatique** est constitué de deux charges électriques de signes opposés ($+\delta e$ et $-\delta e$, $\delta > 0$ et e charge élémentaire) séparées d'une distance $d = ||\overrightarrow{A^-A^+}||$ (figure 3.33).

On associe à cet ensemble de charges le **moment dipolaire**, grandeur vectorielle définie par :

$$\vec{\mu} = \delta e \overrightarrow{A^-A^+}$$

dont la norme est :

$$||\vec{\mu}|| = \delta ed.$$

Le champ électrique créé par le dipôle à la distance $r \gg d$, obtenu par un développement limité de l'infiniment petit $\frac{d}{r}$, est une fonction en $\frac{1}{r^3}$.

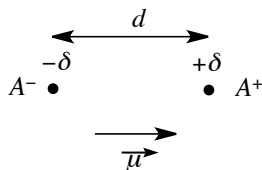


FIGURE 3.33 – Dipôle électrostatique.

4.2 Moment dipolaire d'une distribution de charge

Rendre compte des interactions entre deux distributions de charge (entre deux molécules par exemple) est d'autant plus difficile que les systèmes étudiés comportent de nombreuses charges. Il est nécessaire de procéder à des approximations. Nous utiliserons à notre niveau l'**approximation dipolaire** qui consiste à représenter la distribution réelle (celle des charges dans une molécule) par un dipôle électrostatique équivalent. Dans ce but, le **barycentre des charges positives**, noté A^+ , (des charges négatives, noté A^-) est défini comme une position moyenne des charges positives (négatives) à laquelle on affecte la charge positive totale q (la charge négative totale, soit $-q$ avec q positif). Le dipôle équivalent est donc égal à :

$$\vec{\mu} = qA^-A^+.$$

En première approximation, le comportement électrostatique de la molécule sera décrit par l'existence du dipôle électrostatique $\vec{\mu}$ appelé moment dipolaire électrique de la molécule. Lorsque le moment dipolaire électrique est non nul, la molécule est dite **polaire**.

Lorsque les barycentres des charges positives et des charges négatives coïncident, la molécule ne possède pas de moment dipolaire. La molécule est dite **apolaire**.

4.3 Moment dipolaire des molécules diatomiques

Les molécules diatomiques peuvent constituer un dipôle électrostatique si le **barycentre des charges négatives** (les électrons) et le **barycentre des charges positives** (les protons) ne coïncident pas dans l'espace. Ainsi, pour la molécule de chlorure de lithium LiCl le barycentre des charges négatives et le barycentre des charges positives sont sur l'axe internucléaire (figure 3.34). L'atome de chlore étant plus électronégatif que l'atome de lithium, le barycentre des charges négatives est plus proche du noyau de chlore que ne l'est le barycentre des charges positives.

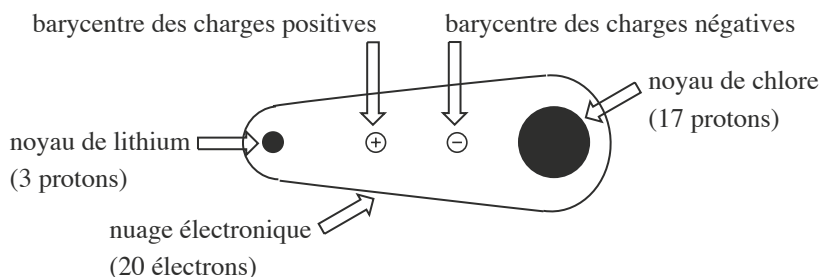


FIGURE 3.34 – Représentation schématique de la répartition des charges positives et négatives autour de la molécule de chlorure de lithium.

4.4 Molécules polyatomiques

Pour les molécules polyatomiques, en première approximation, le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule peut être considéré comme la somme des moments dipolaires de chacune des liaisons de la molécule. Cette grandeur étant vectorielle, la direction et le sens des vecteurs à sommer sont essentiels à sa détermination. Par conséquent, la connaissance de la géométrie dans l'espace de la molécule est indispensable.

Notons que l'approximation de la **somme des moments dipolaires** de liaison est d'autant meilleure que la molécule porte peu de doublets non liants. En effet, la présence de doublets non liants modifie notablement la répartition des électrons par rapport à une répartition considérée uniquement avec les doublets liants entre les atomes.

4.5 Influence de la géométrie sur le moment dipolaire

La géométrie des molécules permet d'expliquer pourquoi la molécule BeH_2 est apolaire (son vecteur moment dipolaire électrostatique est nul) alors que la molécule H_2O est polaire (son vecteur moment dipolaire est non nul). En effet, dans l'approximation de la **somme des moments dipolaires** de liaison, le moment dipolaire de la molécule est la somme des moments dipolaires de chaque liaison (figure 3.35).

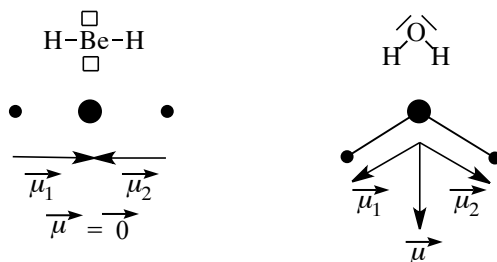


FIGURE 3.35 – Polarité des molécules BeH_2 et H_2O

Cette somme étant vectorielle, ce calcul ne peut se faire sans la connaissance de la géométrie dans l'espace de la **molécule**. La molécule BeH_2 est **linéaire** alors que la **molécule** H_2O

est **coudée**. De ce fait, les deux moments dipolaires des liaisons Be–H sont parfaitement opposés, conduisant à une somme vectorielle nulle, ce qui n'est pas le cas pour la molécule d'eau.

De façon plus générale, l'existence de certains éléments de symétrie conduit à un moment dipolaire nul. Une molécule qui possède un centre de symétrie ne possède pas de moment dipolaire

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Définition de l'énergie de liaison
- Ordre de grandeur d'une énergie de liaison
- Électrons de valence dans un édifice moléculaire
- Règle de l'octet
- Existence des situations d'hypervalence
- Existence de composés déficients en électrons
- Liaisons multiples
- Existence de charges formelles et formules avec séparation de charge
- Existence de plusieurs écritures de LEWIS pour certains édifices moléculaires
- Relations entre structures de LEWIS et réactivité chimique
- Distribution de charges dans les molécules, moment dipolaire d'une distribution de charge, polarité d'une liaison
- Influence de la géométrie sur le moment dipolaire d'une molécule

SAVOIRS-FAIRE

- Écrire une formule de LEWIS, cas des édifices avec électron célibataire
- Décompter des électrons de valence dans un édifice
- Être capable de préciser les charges formelles sur les atomes
- Estimer l'aptitude d'une formule de LEWIS à décrire un édifice
- Connaître le formalisme (flèches courbes) qui relie deux écritures de LEWIS décrivant un même édifice
- Déterminer un indice de liaison
- Commenter l'évolution des distances interatomiques en fonction de l'indice de liaison
- Appliquer la règle de composition vectorielle des moments dipolaires
- Prendre en compte la géométrie d'une molécule pour estimer sa polarité

MOTS-CLÉS

- | | |
|-----------------------------------|--|
| ● énergie de liaison | ● séparation de charges |
| ● électrons de valence | ● formes mésomères |
| ● formule de LEWIS | ● liaisons multiples |
| ● règle du duet | ● lacune électronique |
| ● règle de l'octet | ● dipôle électrostatique |
| ● hypervalence | ● moment dipolaire d'une distribution de charges |
| ● composés déficients en électron | |
| ● charges formelles | |