



## Théorie de Lewis

**Plan** (Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)

\*\*\*\*\*

<b>I- THEORIE DE LEWIS : REGLE DE L'OCTET .....</b>	<b>4</b>
1- Rappels concernant l'atome.....	4
a- Symbole.....	4
b- Electronegativité .....	6
2- Présentation de la théorie de Lewis.....	8
a- Règle de l'octet .....	8
b- Mise en commun d'électrons .....	9
c- Charge formelle.....	10
3- Exceptions à cette règle .....	11
a- Hypervalence .....	11
b- Présence de lacune électronique : acide de Lewis.....	12
4- Ecriture des structures de Lewis .....	13
<b>II- MESOMERIE : DELOCALISATION DES DOUBLETES D'ELECTRONS.....</b>	<b>14</b>
1- Problème .....	14
2- Exemples .....	14
a- Ion carbonate.....	14
b- Ion nitrate .....	15
c- Benzène .....	16
3- Exemples de liaisons délocalisés : conjugaison.....	16
4- Règles d'écriture des structures résonantes (formules limites) .....	17
5- Sélection des formes mésomères importantes .....	17



<b>III- THEORIE DE V.S.E.P.R.(VALENCE SHELL ELECTRON PAIR REPULSION) .....</b>	<b>19</b>
<b>1- Théorie VSEPR .....</b>	<b>19</b>
<b>2- Différents types de géométrie.....</b>	<b>20</b>
<b>4- Applications .....</b>	<b>21</b>
<b>a- Existence de moments dipolaires.....</b>	<b>21</b>
<b>b- Influence de l'électronégativité.....</b>	<b>21</b>
*****	

## Chapitre II : Théorie de Lewis

Il existe différents *types de liaisons chimiques* :

- la liaison covalente dans les molécules covalentes où il y a mise en commun de deux électrons entre deux atomes ou de groupes d'atomes, comme par exemple la molécule de dihydrogène, H-H
- la liaison ionique dans un cristal ionique entre un cation et un anion liés par une interaction électrostatique d'origine coulombienne, comme par exemple le chlorure de sodium,  $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$  ;
- la liaison métallique où des atomes sont liés entre eux pour former un édifice polyatomique comme par exemple dans le fer, cuivre ...

Pour les *molécules à l'état solide*, il existe un certain nombre d'interactions qui explique la cohésion des cristaux moléculaires. Il peut s'agir *a priori* de liaisons chimiques :

- des interactions d'origine électrostatique (*Force de Van der Waals*) en raison de l'existence de moments dipolaires comme par exemple dans l'eau à l'état de solide glace ou le diiode solide ;
- des interactions spécifiques par liaison hydrogène comme par exemple dans l'eau à l'état solide glace.

Le but de la *théorie de Lewis*, basée sur la règle de l'octet, est de donner une description de la liaison chimique covalente qui est une mise en commun de deux électrons. Elle permet d'en déduire très facilement un certain nombre de propriétés chimique et physique sur les molécules. Associées à la théorie de *Gillespie* ou *théorie VSEPR* (Valence Shell Electron Pair Repulsion), elle permet de prévoir la géométrie des molécules et d'en déduire l'existence notamment de moments dipolaires à l'origine de la cohésion intermoléculaires dans les liquides ou les solides (*Force de Van der Waals*).

A noter qu'il existe d'autres théories qui décrivent le lien chimique :

## Théories de Lewis et de Gillespie

- la **théorie du champ cristallin** qui explique les propriétés magnétiques et la couleur des complexes des métaux de transition du bloc d (au programme des classes de PCSI, option PC) ;
- la **théorie des orbitales moléculaires** qui donne une description quantique des électrons de valence de la molécule et donc de la liaison chimique. La liaison est décrite à travers la détermination d'une fonction d'onde moléculaire dont le carré représente une densité de probabilité de présence des électrons et l'énergie associée à l'orbitale moléculaire de manière analogue à la description des électrons dans l'atome (au programme des classes de PCSI, option PC).
- la **théorie de Hückel** qui décrit les orbitales moléculaires des électrons  $\pi$  d'un système conjugués (au programme des classes de Spéciale PC).

Elles apportent un complément d'informations sur les molécules et expliquent notamment :

- le paramagnétisme du dioxygène, l'existence de l'ion carbure  $C_2^{2-}$  ou la dimérisation de  $Hg^+$  en  $Hg_2^{2+}$  dans la théorie des orbitales moléculaires ;
- les réactions de cycloaddition de Diels et Alder étudiées en Spéciale PC entre un diène tel que le butadiène et un diénoophile tel que l'éthène :



## I- Théorie de Lewis : Règle de l'octet

### 1- Rappels concernant l'atome

#### a- Symbole

L'atome est représenté par un symbole et caractérisé par :

- un numéro atomique, noté  $Z$ , représentant le nombre d'électrons, égal au nombre de protons du noyau car l'atome est électriquement neutre ;
- un nombre de masse noté  $A$  qui représente le nombre de nucléons, soit le nombre de protons et de neutrons du noyau.

## Théories de Lewis et de Gillespie


**Représentation symbolique de l'atome M**

Les atomes sont classés dans la classification périodique de Mendéléiev, par numéro atomique croissant, regroupés en période ou ligne et en colonne ou famille d'éléments (jusqu'à 18 colonnes).

Le numéro de la colonne correspond au nombre d'électrons de valence, situés sur la couche périphérique de l'atome, responsables des propriétés physiques et chimiques de l'atome, notamment concernant la formation des liaisons chimiques covalentes. Les électrons de cœur interagissent essentiellement avec le noyau (attraction coulombienne) et ne sont pas responsables de ces mêmes propriétés.

Il est donc intéressant dans le but d'écrire des structures de Lewis mettant en jeu les électrons de valence de connaître au moins les trois premières périodes de la classification périodique :

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

**Premières périodes de la classification périodique**

- Ainsi l'hydrogène, H, le lithium, Li, et le sodium, Na, ont chacun 1 électron de valence.
- Le béryllium, Be, le magnésium, Mg, en ont 2.
- Le bore, B, l'aluminium, Al en ont 3.
- Le carbone, C, le silicium, Si, en ont 4.
- L'azote, N, le phosphore, P, en ont 4.
- L'oxygène, O, le soufre, S, en ont 6.
- Le fluor, F, le chlore, Cl, en ont 7.
- L'hélium, He, le néon, Ne, et l'argon en ont respectivement 2, 8 et 8.

Le nombre de masse permet de distinguer les différents isotopes d'un élément, tel que par l'exemple l'hydrogène,  ${}^1_1\text{H}$ , de nombre de masse 1 et de numéro atomique 1 soit constitué d'un proton et d'un électron, le deutérium,  ${}^2_1\text{D}$ , de numéro atomique de 1 mais de nombre de

## Théories de Lewis et de Gillespie

masse de 2, soit un noyau constitué d'un neutron et d'un proton associés à 1 électron et enfin le tritium,  ${}^3_1\text{T}$ , de nombre de masse 3, soit un noyau constitué de deux neutrons et d'un proton associés à 1 électron.

### *b- Electronégativité*

Une des propriétés physiques importante des atomes est l'*électronégativité*. Il existe différentes échelles d'électronégativité (voir Cours d'atomistique) :

- *Mulliken*, basée sur l'énergie d'ionisation et l'énergie d'attachement électronique d'un atome :
- *Pauling*, basée sur les énergies de liaisons ;
- *Alferd-Rochow*, basée sur la charge effective

*L'électronégativité d'un atome est l'aptitude de celui-ci à attirer les électrons dans une liaison chimique covalente.*

On ne définit pas d'électronégativité pour les gaz rares (ils n'engagent pas ou peu de liaisons chimiques). On observe une évolution générale de l'électronégativité dans la classification périodique suivante :

- augmentation de l'électronégativité dans une période de la gauche vers la droite, les halogènes étant des atomes fortement électronégatif ;
- augmentation de l'électronégativité dans une colonne de bas en haut, le fluor F étant l'élément le plus électronégatif, puis l'oxygène O.

La notion d'électronégativité est une notion relative, le carbone C est moins électronégatif que l'oxygène O mais plus électronégatif que le lithium Li.

Ainsi, si l'atome B, plus électronégatif que A, attire complètement les électrons de la liaison, la liaison n'est plus covalente mais ionique, chacun des éléments portant alors une charge, négative pour l'élément le plus électronégatif (en unité de charge électronique) soit B et positive pour l'autre atome A.

## Théories de Lewis et de Gillespie

Si l'atome B, plus électronégatif que A, n'attire que partiellement les électrons de la liaison covalente, il apparaît alors simplement une charge partiellement négative sur B,  $-\delta$ , avec  $0 < \delta < 1$  en unité de charge électronique et partiellement positive  $+\delta$  sur A.

Dans ce dernier cas, la liaison est à caractère covalent (partage d'électrons), mais également à caractère ionique, le pourcentage d'ionicité de la liaison étant de  $\delta \%$ .

- Si  $\delta$  est nulle comme par exemple dans une molécule diatomique homonucléaire (dihydrogène, diiode, dioxygène) la liaison est purement covalente.
- Si  $\delta$  est égale à 1 comme par exemple dans le chlorure de sodium,  $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$ , la liaison est alors purement ionique.
- Dans les autres cas, elle est à caractère partiellement ionique comme par exemple dans l'acide chlorhydrique HCl.

La liaison H-Cl est alors polaire. Il y a en effet existence d'un **moment dipolaire**, noté  $\vec{p}$ , dirigé conventionnellement de la charge négative vers la charge positive et égal en norme à la valeur absolue de la charge multipliée par la distance, interatomique ici, séparant les deux charges :

$$\left\| \vec{p} \right\| = |\delta| \times d$$

L'unité internationale de moment dipolaire est le coulomb.mètre, C.m, dans les molécules les charges étant de l'ordre de la charge électronique, soit  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C, les distances interatomiques de l'ordre de la centaine de picomètre soit  $100 \cdot 10^{-12}$  m, les moment dipolaires dans les molécules sont alors de l'ordre de  $10^{-29}$  C · m.

On définit alors comme unité de moment dipolaire le **Debye**, noté D avec :

$$1 \text{ D} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$$

## Théories de Lewis et de Gillespie



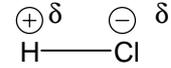
EN (B) >> EN (A)



exemple : chlorure de sodium



EN (B) > EN (A)

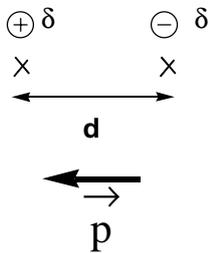


exemple : acide chlorhydrique



molécule diatomique  
homonucléaire  
apolaire

exemple : dihydrogène



$$\left\| \begin{array}{c} \longrightarrow \\ p \\ \longrightarrow \end{array} \right\| = |\delta| \times d$$

existence d'un moment dipolaire dès l'instant où il existe deux charges égales en valeur absolue et de signe contraire, distantes d'une distance  $d$  non nulle

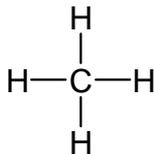
Exemples de liaisons purement ionique, partiellement ionique et polaire, apolaire

## 2- Présentation de la théorie de Lewis

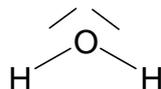
### a- Règle de l'octet

Chaque atome, notamment ceux de la seconde période, dans une molécule, tend à s'entourer de 8 électrons (c'est-à-dire 4 doublets d'électrons non liants ou libres ou liants) pour compléter sa couche de valence et atteindre celle du gaz rare le plus proche. Cette règle est étendue à 18 électrons pour les éléments de transition du bloc d à partir de la 4<sup>ième</sup> période et périodes suivantes.

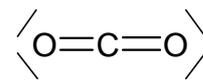
Dans la théorie de Lewis, un trait représente un doublet d'électrons, liant ou non liant. Il y a possibilité d'avoir des liaisons multiples. Les électrons sont alors localisés.



molécule de méthane



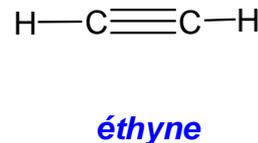
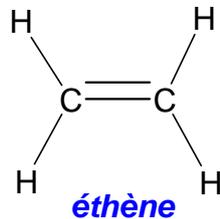
molécule d'eau



molécule de dioxyde de carbone

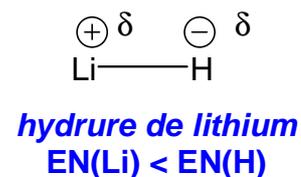
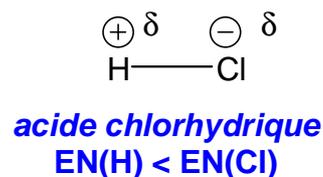
*Cette règle permet :*

- l'existence de liaisons multiples double ou triple comme par exemple dans l'éthène ou l'éthyne :



Plus la liaison est multiple, plus la distance interatomique est faible, plus l'énergie de liaison est grande. Ainsi on mesure une distance C-C dans l'éthane de 154 pm, dans l'éthène de 134 pm et dans l'éthyne seulement de 120 pm.

- le développement de charges formelles localisées dans une molécule neutre (sous forme de dipôles formels) ou ionique en fonction des électronégativités relatives des atomes ;



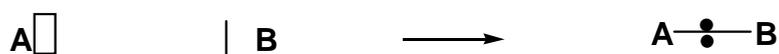
**b- Mise en commun d'électrons**

Il est possible d'envisager la mise en commun de deux électrons de manières différentes :

- soit chacun des atomes ou des groupes d'atomes apportent un électron de valence comme dans le dihydrogène ou le diiode ;
- soit un atome ou groupes d'atomes apportent un doublet d'électrons, l'autre acceptant ce doublet d'électrons : *liaison de coordination ou de type acide-base de Lewis*



**formation de la liaison chimique**  
**par mise en commun de deux électrons**  
**apportés par chacun des atomes**



**formation de la liaison chimique**  
**par mise en commun de deux électrons**  
**apportés par un seul des 2 atomes**

## Théories de Lewis et de Gillespie

Il y a alors dans ce dernier cas possibilité de voir apparaître des charges formelles (voir charge formelle).

On définit alors un *acide de Lewis ou électrophile* comme étant une molécule susceptible d'accepter un doublet d'électrons.

Une *base de Lewis ou nucléophile* est une molécule susceptible de céder un doublet d'électrons, notamment non liant.

### c- Charge formelle

Dans certaines molécules neutres ou chargées, il y a présence de charges formelles. Pour faire apparaître ces charges, on effectue le décompte des électrons de valence appartenant en propre à un atome. On compare ce nombre à celui des électrons de valence qu'il possède en tant qu'atome neutre. S'il apparaît que l'atome possède en propre plus d'électrons que celui nécessaire à sa neutralité en tant qu'atome, l'atome portera une ou plusieurs charges négatives fonction du surplus électronique. Si au contraire, l'atome présente un déficit d'électrons, il porte alors une charge positive.

La somme des charges formelles est alors égale à la charge globale de l'édifice polyatomique.

Le décompte des électrons appartenant en propre à l'atome est réalisé de la manière suivante :

- lorsque l'atome engage une liaison chimique, l'atome ne possède en propre qu'un électron car on attribue formellement chacun des électrons de cette liaison à chaque atome.
- Lorsque l'atome porte un doublet d'électrons non liant, les deux électrons appartiennent en propre à l'atome.

Ainsi dans la molécule d'eau, l'hydrogène est lié à l'atome d'oxygène. Il a 1 seul électron lui appartenant en propre, pour être neutre en tant qu'atome, il a un seul électron de valence. On en déduit que les 2 atomes d'hydrogène ne portent pas de charge. L'atome d'oxygène engage 2 liaisons avec chacun des atomes d'hydrogène et porte 2 doublets non liants, il a donc  $2 + 4$  (2 électrons des 2 liaisons et 4 électrons de 2 doublets non liants) soit 6 électrons lui appartenant

Théories de Lewis et de Gillespie

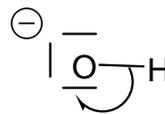
en propre. Pour être neutre en tant qu'atome, il doit avoir 6 électrons de valence. L'oxygène ne porte pas de charge.

Dans l'ion hydroxyde, l'oxygène a 3 doublets non liants et engage une liaison avec l'hydrogène, il a donc  $6 + 1$  (6 électrons des 3 doublets non liants + 1 électron de la liaison) soit 7 électrons lui appartenant en propre. Pour être neutre en tant qu'atome, l'oxygène ne doit avoir que 6 électrons de valence : on en déduit que l'oxygène porte la charge négative.

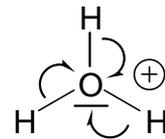
Dans l'ion hydronium, l'oxygène porte un doublet non liant et engage 3 liaisons avec les 3 atomes d'hydrogène. Il a donc  $2 + 3$  (2 électrons du doublet non liant + 3 électrons de chacune des liaisons) soit 5 électrons lui appartenant en propre. Pour être neutre en tant qu'atome, l'oxygène doit avoir 6 électrons de valence : on en déduit qu'il porte une charge positive.



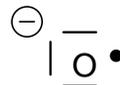
**molécule d'eau :**  
**pas de charges sur les atomes**



**ion hydroxyde :**  
**charge négative**  
**porté par l'oxygène**



**ion hydronium :**  
**charge positive**  
**portée par l'oxygène**



**Charges formelles**



### 3- Exceptions à cette règle

#### a- Hypervalence

Pour des éléments de la troisième période et des périodes suivantes, on observe un phénomène appelé : **hypervalence**. L'atome ne respecte pas la règle de l'octet, il s'entoure de plus de 4 doublets d'électrons.

Il s'agit par exemple du phosphore dans la molécule de pentachlorure de phosphore,  $\text{PCl}_5$ , où le phosphore, atome central est entouré de 5 atomes de chlore, donc engage 5 liaisons soit un nombre total de 10 électrons mis en commun avec les atomes de chlore. A noter que le phosphore peut avoir une valence « normale » dans le trichlorure de phosphore  $\text{PCl}_3$ .

## Théories de Lewis et de Gillespie

Il y a également l'exemple de l'hexafluorure de soufre,  $\text{SF}_6$ , où le soufre, atome central est entouré de 6 atomes de fluor, donc engage 6 liaisons soit un nombre total de 12 électrons mis en commun avec les atomes de chlore. A noter que le soufre peut avoir une valence « normale » dans le sulfure d'hydrogène,  $\text{H}_2\text{S}$ .

Pour  $\text{PCl}_5$  et  $\text{SF}_6$ , la règle de l'octet n'est pas vérifiée, il y a plus de 8 électrons mis en commun autour d'un atome. Il est nécessaire de disposer d'une autre théorie pour décrire la liaison chimique, notamment la théorie des orbitales moléculaires où on est amené à considérer que les orbitales atomiques de type  $d$  entre dans les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques pour la construction des orbitales moléculaires.

*On admet donc dans le cadre de la théorie de Lewis, que des atomes de la 3<sup>ème</sup> période et des périodes suivantes peuvent être hypervalents ce qui n'est en aucun cas possible pour des éléments de la 2<sup>nde</sup> période qui vérifient rigoureusement la règle de l'octet.*

### ***b- Présence de lacune électronique : acide de Lewis***

Pour des métaux, la règle de l'octet est rarement vérifiée (le métal portait sinon des charges négatives, ce qui est contraire à l'électronégativité car un métal est en général très peu électronégatif). Il présente alors un déficit d'électrons.

Ainsi dans l'hydruure de lithium,  $\text{Li-H}$ , le lithium présente 3 lacunes électronique (déficit des 3 doubles d'électrons pour vérifier la règle de l'octet), il en va de même avec les autres alcalin tels que le sodium  $\text{Na}$  ou le potassium  $\text{K}$ .

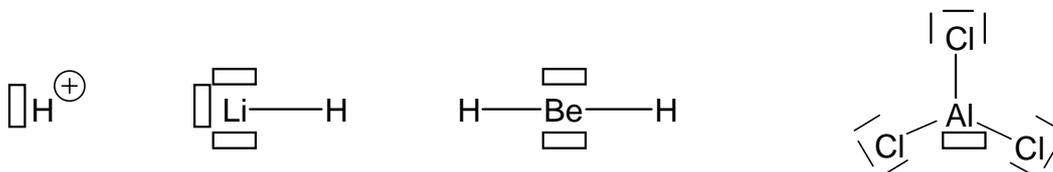
Dans l'hydruure de béryllium,  $\text{BeH}_2$ , le béryllium présente 2 lacunes électroniques.

Dans le trichlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ , l'aluminium présente une lacune électronique.

## Théories de Lewis et de Gillespie

Ces molécules sont considérées comme des acides de Lewis, car elles sont alors susceptibles d'accepter un ou plusieurs doublets d'électrons non liant d'une base de Lewis afin de vérifier la règle de l'octet.

A noter que le proton  $H^+$  est lui-même un acide de Lewis car présentant une lacune électronique. La notion d'acidobasicité de Lewis est plus générale que celle de Brønsted puisque au sens de Brønsted, les acides sont des molécules susceptibles de libérer un proton et les bases susceptibles d'en accepter. Les bases de Brønsted sont forcément des bases de Lewis, le proton  $H^+$  est un acide de Lewis alors qu'une base ou un acide de Lewis n'est pas forcément une base ou un acide de Brønsted.



**proton    hydruure de lithium    hydruure de béryllium    trichlorure d'aluminium**

*Exemples d'acides de Lewis*

#### 4- Ecriture des structures de Lewis

On compte le nombre d'électrons de valence apportés par chaque atome. On en déduit alors le nombre de doublets d'électrons (nombre d'électrons de valence divisé par 2). Ces doublets sont à répartir sur les différents atomes de telle sorte à :

- vérifier la règle de l'octet pour un maximum d'atomes ;
- écrire un maximum de liaisons ;
- faire apparaître un minimum de charges ;
- le cas échéant en accord avec l'électronégativité soit l'élément le plus électronégatif porte la charge négative et l'élément le moins électronégatif, la charge positive.

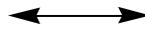
Lorsque le squelette atomique n'est pas précisé, on prend un atome central, celui de valence la plus élevée qui s'entoure des autres atomes.

## II- Mésonérie : Délocalisation des doublets d'électrons

### 1- Problème

On est parfois amené à écrire plusieurs formules de Lewis pour décrire une même molécule. Ces formules sont alors dites *limites ou formes mésomères limites*, et il existe entre elles un *lien de résonance* symbolisé par la flèche à double sens suivante. On obtient alors l'*hybride de résonance* : ensemble des formes mésomères qui représentent la molécule avec des poids éventuellement différents dans la représentation.

Le symbole utilisé pour des formes mésomères est le suivant :



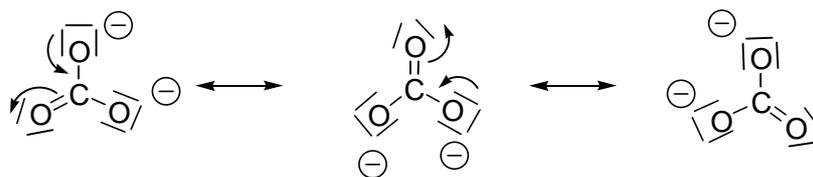
### 2- Exemples

#### a- Ion carbonate

Ainsi pour l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ , l'atome de carbone est l'atome central. Le nombre d'électrons de valence total est :

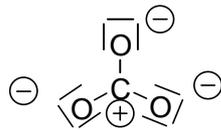
- 4 électrons de valence apportés par C ;
- 6 électrons de valence apportés par chacun des atomes d'oxygène, soit au total 18 ;
- 2 électrons supplémentaires puisque l'ion est chargé négativement avec 2 charges (les atomes sont électriquement neutre).
- Soit un total de 24 électrons de valence à répartir dans 12 doublets liants/non liant, simples/multiples.

On peut avoir jusqu'à 4 doublets autour du carbone, une double liaison et 2 liaisons simples. Cependant, on est amené à écrire 3 formes mésomères qui interviennent avec le même poids dans la représentation de la molécule car toutes symétriques. On peut donc en conclure en accord avec les résultats expérimentaux que tous les liens C-O sont identiques, soit pour 1/3 double et 2/3 simple puisque chacune des formes mésomères symétriques intervient avec un poids identique dans la représentation de 1/3 :



### Hybride de résonance de l'ion carbonate

La forme mésomère suivante a un poids très faible dans la représentation de la molécule car la règle de l'octet n'est pas vérifiée pour le carbone et il apparaît trop de charge. On en tient donc pas compte dans la représentation :



**règle de l'octet non vérifiée pour C  
trop de charges**

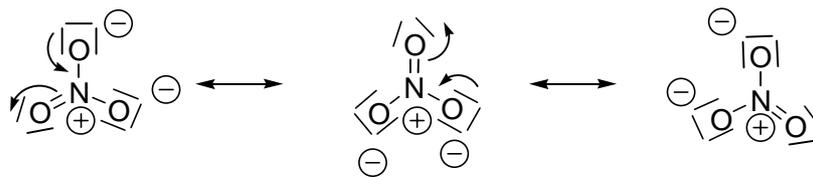
*Forme mésomère dont le poids dans la représentation est très faible*

#### b- Ion nitrate

Pour l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$ , l'atome d'azote est l'atome central. Le nombre d'électrons de valence total est :

- 5 électrons de valence apportés par N ;
- 6 électrons de valence apportés par chacun des atomes d'oxygène, soit au total 18 ;
- 1 électron supplémentaire puisque l'ion est chargé négativement

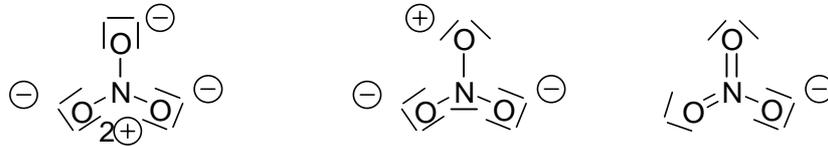
Soit un total de 24 électrons de valence à répartir dans 12 doublets liants/non liant, simples/multiples. On peut avoir jusqu'à 4 liaisons autour de l'azote, celui-ci portant une charge formelle positive.



### Hybride de résonance de l'ion nitrate

Noter que les formes mésomères suivantes ont des poids très faibles dans la représentation de l'ion nitrate, la première parce que l'atome d'azote ne vérifie pas la règle de l'octet et qu'il y a trop de charges formelles, la seconde car l'azote est moins électronégatif que l'oxygène, ce dernier doit porter la charge négative et qu'il ne vérifie pas la règle de l'octet. Il est impossible d'avoir une forme mésomère avec 2 liaisons double  $\text{N}=\text{O}$  car l'azote serait alors hypervalent et ne

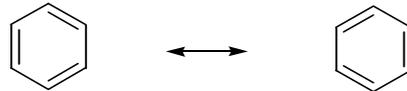
vérifierait pas la règle de l'octet, ce qui est impossible puisqu'il s'agit d'un atome de la seconde période.



*Formes mésomères dont le poids dans la représentation est nul*

### c- Benzène

Il en est de même pour le benzène, de formule brute  $C_6H_6$ . On mesure par exemple des distance C-C de l'ordre de 140 pm alors que pour un alcane la distance C-C est de l'ordre de 154 pm et pour un alcène, la distance C=C est de l'ordre de 134 pm. Expérimentalement, on peut conclure que le lien C-C dans le benzène n'est ni simple (comme pour les alcanes), ni double (comme pour les alcènes). Il est entre les deux. En écrivant les 2 formes mésomères ci-dessous, qui interviennent avec le même poids dans la représentation de la molécule car symétrique, on interprète cette observation expérimentale :

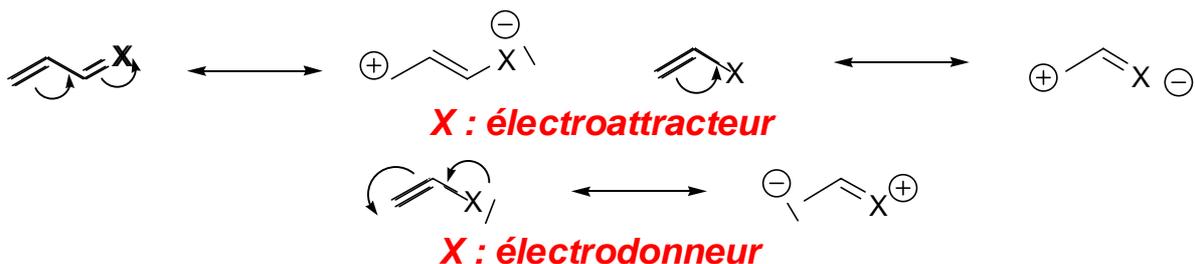


*Hybride de résonance du benzène*

**Attention !** Chacune de ces structures ne décrit pas en elle-même la molécule. Cette dernière peut être représentée par la superposition des diverses formules limites affectées de leur poids (c'est-à-dire leur pourcentage dans la représentation de la molécule) respectifs.

### 3- Exemples de liaisons délocalisés : conjugaison

Seuls les doublets d'électrons de liens multiples et non liants se délocalisent sur le squelette atomique inchangé :



*Différents cas de mésomérie*
**4- Règles d'écriture des structures résonantes (formules limites)**

- le squelette atomique est ***inchangé*** (les atomes ne changent pas de position) ;
- on ne peut délocaliser que les électrons ***non liants*** et ceux des ***liaisons multiples***, mais pas les électrons des liaisons covalentes simples ;
- le nombre d'électrons appariés et le nombre d'électrons célibataires demeurent identiques après délocalisation.

**5- Sélection des formes mésomères importantes**

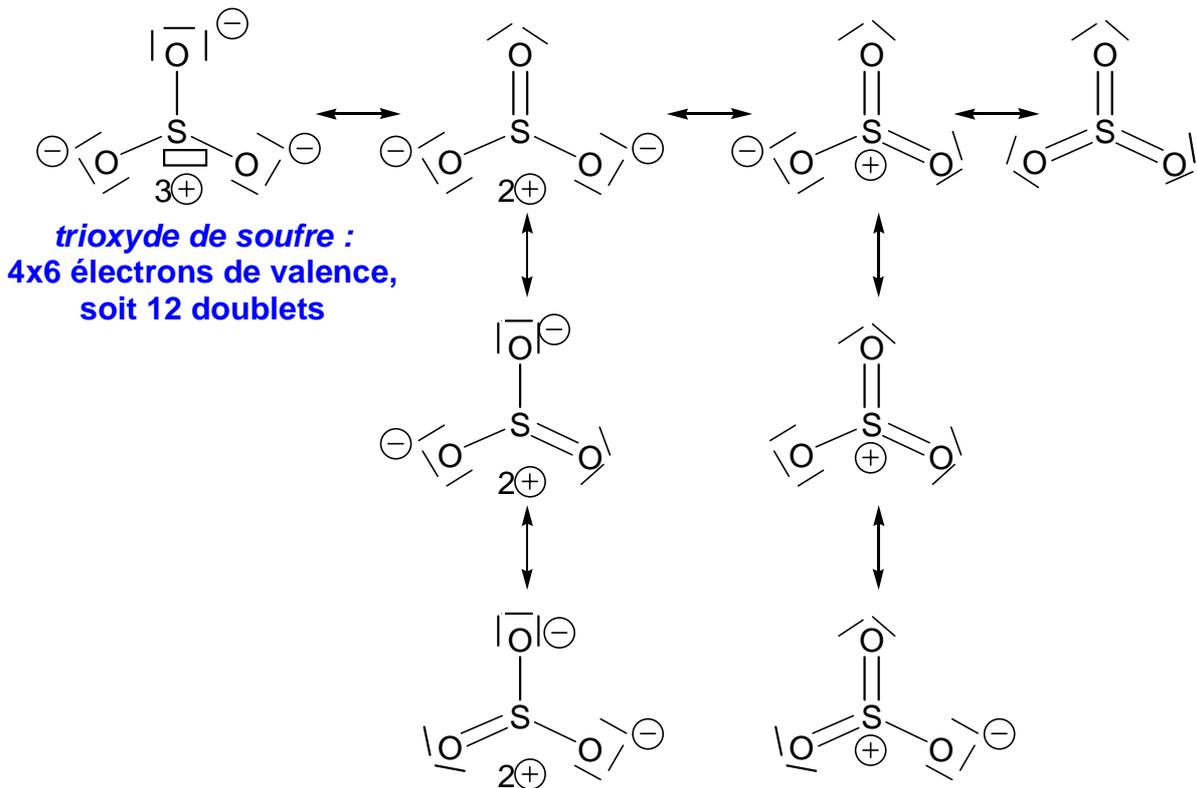
- Il faut satisfaire (ou s'éloigner le moins possible de) la règle de l'octet : valable pour les éléments de la 2<sup>o</sup> période (la couche de valence  $2s^2 2p^6$  est complète avec 8 électrons) voire la 3<sup>o</sup> période.
- avoir le plus grand nombre possible de liaisons covalentes ;
- si charges formelles, en limiter le plus possible le nombre et la séparation ;
- si dipôles formels : retenir de préférence ceux en accord avec la hiérarchie d'électronégativité des différents atomes ;
- il peut y avoir des exceptions :



***forme mésomère  
la plus probable***

**Remarque :**

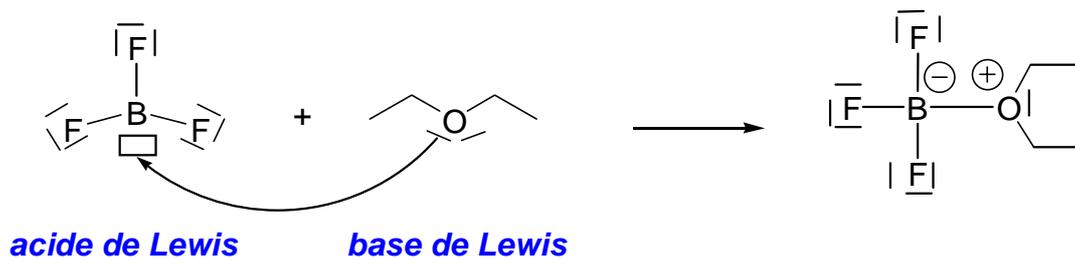
On peut d'abord commencer par les formes mésomères présentant un minimum de liaisons et donc un maximum de charges et voir s'il est possible d'avoir des liaisons multiples tout en respectant la règle de l'octet :



Formes mésomères du trioxyde de soufre

**Attention !**

Dans certains cas comme CO et BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O le dipôle formel obtenu n'est pas en accord avec l'électronégativité des atomes, mais il est pourtant raisonnable. En effet, dans le cas de la dernière structure, il s'agit d'un complexe avec formation d'une liaison acide-base de Lewis :



Formation de liaison acide-base de Lewis

### III- Théorie de V.S.E.P.R.(Valence Shell Electron Pair Repulsion)

#### 1- Théorie VSEPR

Cette théorie associée à la précédente permet de déterminer la géométrie d'une structure polyatomique. Il faut minimiser les interactions électroniques (répulsions) entre les paires d'électrons (liantes ou non liantes) autour d'un atome central. La géométrie de la molécule peut ainsi être prévue en appliquant cette règle.

Il y a non équivalence entre les paires liantes et non liantes. Les paires non-liantes sont proches de l'atome et génèrent de forte répulsion, alors que les paires liantes, plus éloignées de l'atome, sont moins répulsives.

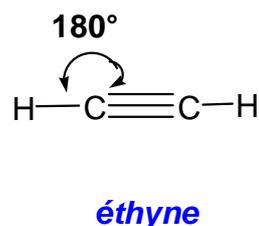
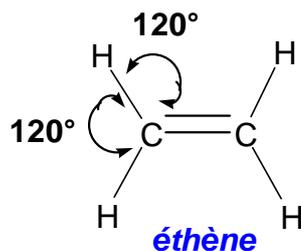
On mesure ainsi des angles valenciels pour le méthane  $\text{CH}_4$  : de  $109^\circ$  (structure tétraédrique), pour l'ammoniac,  $\text{NH}_3$  : de  $107^\circ$  (géométrie pyramidale) ; pour l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  : de  $104^\circ$  (géométrie coudée). Ces résultats montrent bien la non équivalence des répulsions entre doublets d'électrons liants et non liants, car si elles étaient identiques, seul un angle de  $109^\circ$  serait mesuré pour ces 3 structures.

Autour de chacun des atomes de carbone, d'azote ou d'oxygène, il y a 4 doublets d'électrons :

- 4 liants pour C, les répulsions sont identiques, d'où un angle de  $109^\circ$  observé pour une géométrie parfaitement tétraédrique ;
- 3 liants et un non liant pour l'azote, le doublet non liant générant des répulsions très fortes, « repoussent » les doublets d'électrons liants, d'où une diminution de l'angle valenciel, passant de  $109^\circ$  à  $107^\circ$  ;
- 2 liants et 2 non liants pour l'oxygène, les doublets non liants se repoussant très fortement, l'angle valenciel passe de  $107$  à  $104^\circ$ .

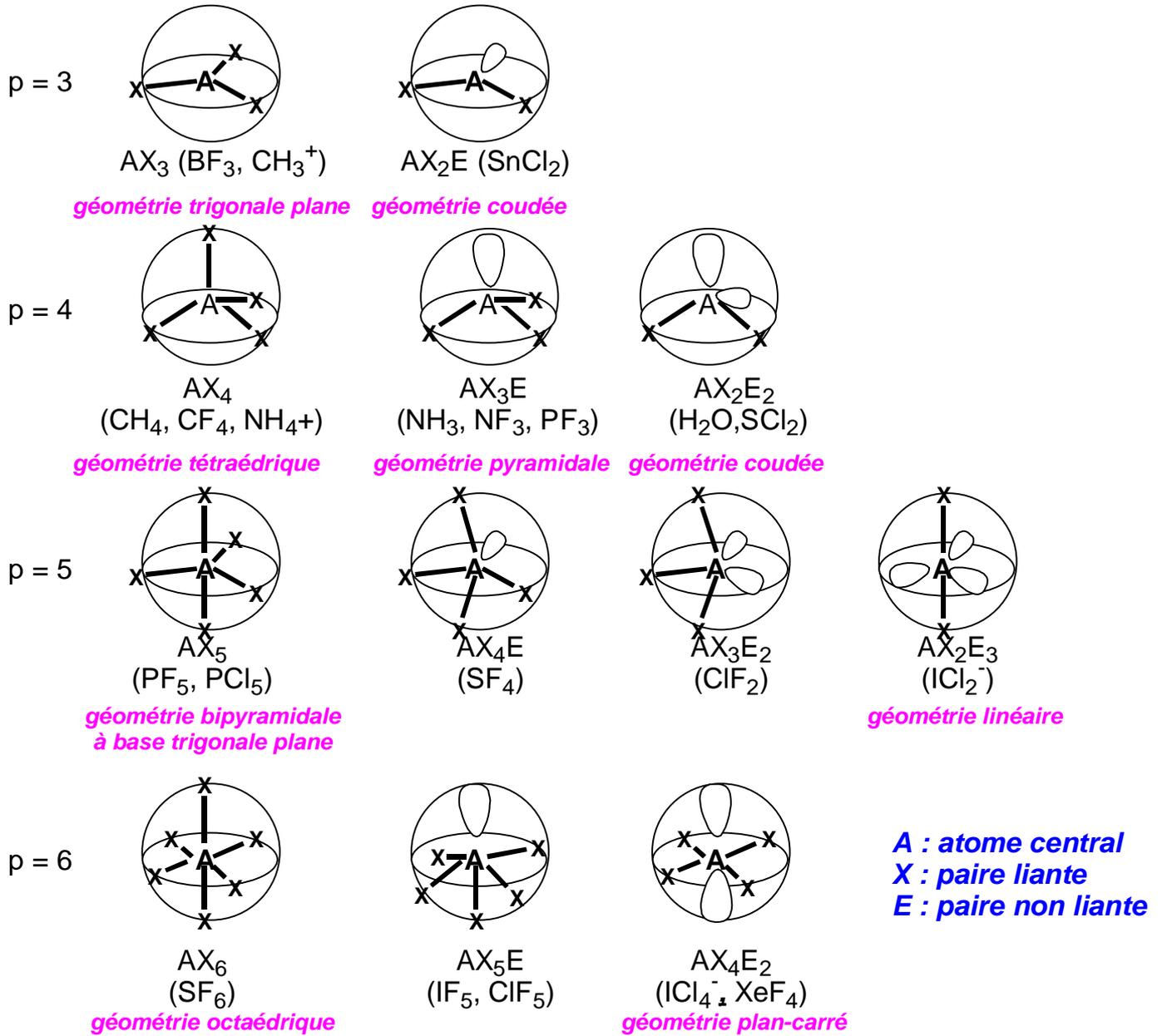
Une double ou triple liaison se comporte en première approximation comme une liaison simple.

Ainsi un angle de  $120^\circ$  est mesuré dans l'éthène et de  $180$  dans l'éthyne :



## 2- Différents types de géométrie

On obtient les différents types de géométrie suivants en minimisant les répulsions entre les doublets d'électrons liants et non liants autour d'un atome central :



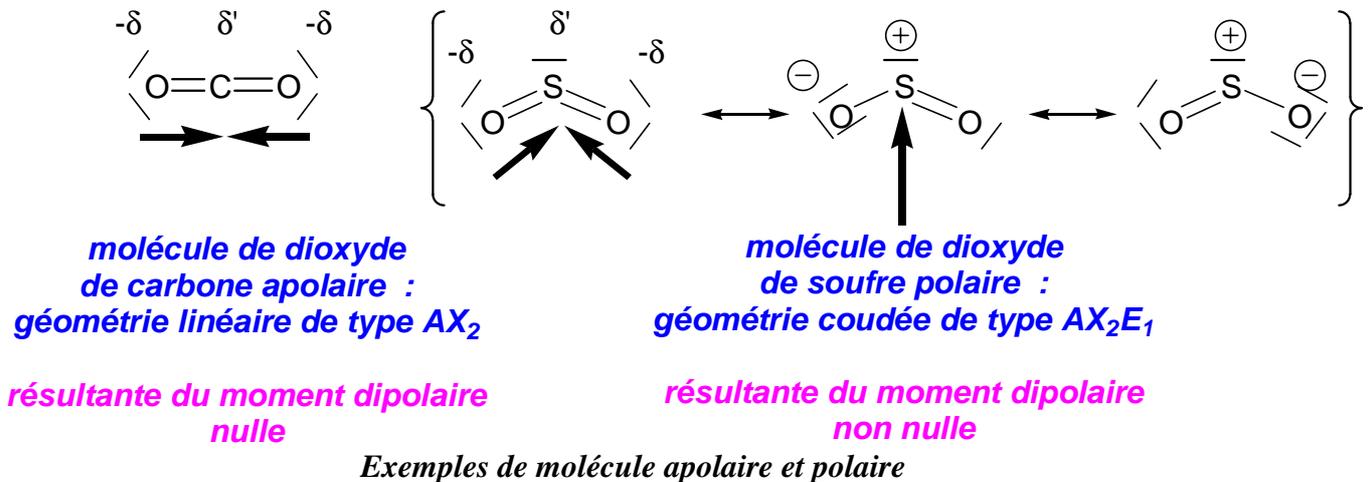
### Différents types de géométrie

La présence de doublets non liants déforme sensiblement la géométrie de base  $AX_n$ , puisque les répulsions électroniques générées par ces doublets d'électrons sont importantes.

## 4- Applications

### a- Existence de moments dipolaires

On peut à l'aide de la géométrie prévue par la théorie VSEPR et les différences d'électronégativité entre les atomes prévoir l'existence de moment dipolaire (barycentre des charges partielles positifs non confondus avec le barycentre des charges partielles négatives). Ainsi la molécule de dioxyde de carbone est apolaire, car linéaire alors que la molécule de dioxyde de soufre est polaire car de géométrie coudée :



L'écriture des différentes formes mésomères dans le cas du dioxyde de soufre montre clairement que les charges localisées sur les atomes de soufre et d'oxygène sont relativement importante en raison de l'existence de formes mésomères faisant apparaître des charges et de poids non négligeable dans la représentation de  $SO_2$ .

### b- Influence de l'électronégativité

On peut également interpréter les évolutions d'angle valenciel observé pour des géométries *a priori* analogues. En effet, l'électronégativité affecte les angles valenciels : angle important (faible) si répulsions entre doublets liants importantes (faibles) c'est-à-dire si la densité électronique des doubles liants autour de l'atome central est importante (faible).

## Théories de Lewis et de Gillespie

- Plus l'atome central est électronégatif, plus la répulsion entre les doublets liants est importante car il attire à lui les électrons des liaisons chimiques, ceux-ci ont donc tendance à se repousser ;
- Plus les doublets d'électrons sont attirés vers les ligands, plus la répulsion est faible puisque dans ce cas la densité électronique autour de l'atome central des doublets liants diminue et les répulsions entre ces doublets deviennent faibles.

	HNH	HPH	HAsH	HSbH
	azote	phosphore	arsenic	antimoine
angle	107,3	93,3	91,8	91,3

	PCl <sub>3</sub>	PBr <sub>3</sub>	PI <sub>3</sub>
angle	100,3	101,5	102

*Exemples d'évolution de l'angle valenciel*