



Chapitre II : Théorie de Lewis

Plan (Cliquez sur le titre pour accéder au paragraphe)

I- REGLE DE L'OCTET	2
1- Exceptions à cette règle	3
2- Cette règle permet	3
3- Ecriture des structures de Lewis	3
II- MESOMERIE	3
1- Problème	3
2- Exemple de l'ion carbonate	4
3- Exemple du benzène	4
4- Exemples de liaisons délocalisés : conjugaison	5
5- Règles d'écriture des structures résonantes (formules limites)	5
6- Sélection des structures importantes	5
III- THEORIE DE V.S.E.P.R.(VALENCE SHELL ELECTRON PAIR REPULSION)	6
1- Théorie VSEPR	6
2- Applications	7

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.

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

- la théorie du champ cristallin qui explique les propriétés magnétiques et la couleur des complexes des métaux de transition du bloc d ;
- 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 ;
- la théorie de Hückel qui décrit les orbitales moléculaires des électrons π d'un système conjugués.

Ces théories sont abordées uniquement en PCSI pour les deux premières et en PC pour la troisième. Elles apportent un complément d'informations sur les molécules et expliquent notamment le paramagnétisme du dioxygène, et les réactions de cycloaddition de Diels et Alder vues en PC.

I- 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 libres ou liants) pour compléter sa couche de valence et atteindre la configuration la plus stable (ns^2np^6) du gaz rare le plus proche. Cette règle est étendue à 18 électrons pour les éléments de transition du bloc d.

1- Exceptions à cette règle

- **H:** règle de l'octet remplacée par celle du **doublet liant** : ex H-H, Li-H
- **He :** règle de l'octet remplacée par celle du doublet non liant
- **alcalin:** règle de l'octet remplacée par celle du doublet non-liant : Li, Na, K
- **alcalino-terreux :** règle de l'octet remplacée par celle de 2 doublets liants : Be (acides de Lewis).

2- Cette règle permet

- l'existence de liaisons multiples ;
- le développement de charges formelles localisées dans une molécule neutre (sous forme de dipôles formels) ou ionique ;
- l'exception de doublets d'électrons manquant (acides de Lewis) pouvant attirer les paires d'électrons libres (bases de Lewis).

3- 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/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 liens ;
- faire apparaître un minimum de charges, et le cas échéant en accord avec l'électronégativité.

II- Mésonérie

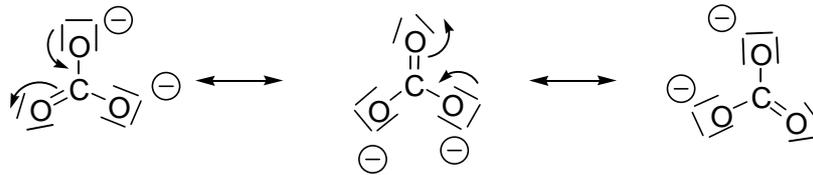
1- Problème

On est parfois amené à écrire plusieurs formules de Lewis pour décrire une même molécule. Ces formules sont alors dites **limites**, et il existe entre elles un **lien de résonance** symbolisé par la flèche à double sens suivante : \leftrightarrow . On obtient alors l'hybride de résonance : ensemble des

formes mésomères qui représentent la molécule avec des poids éventuellement différents dans la représentation.

2- Exemple de l'ion carbonate

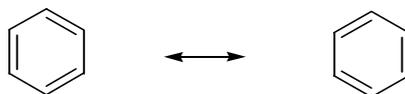
Ainsi pour l'ion carbonate, on écrit 3 formes mésomères qui interviennent avec le même poids dans la représentation de la molécule car toutes symétrique. On peut donc en conclure en accord avec les résultats expérimentaux que tous les liens C-O sont identiques :



Hybride de résonance de l'ion carbonate

3- Exemple du 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 :



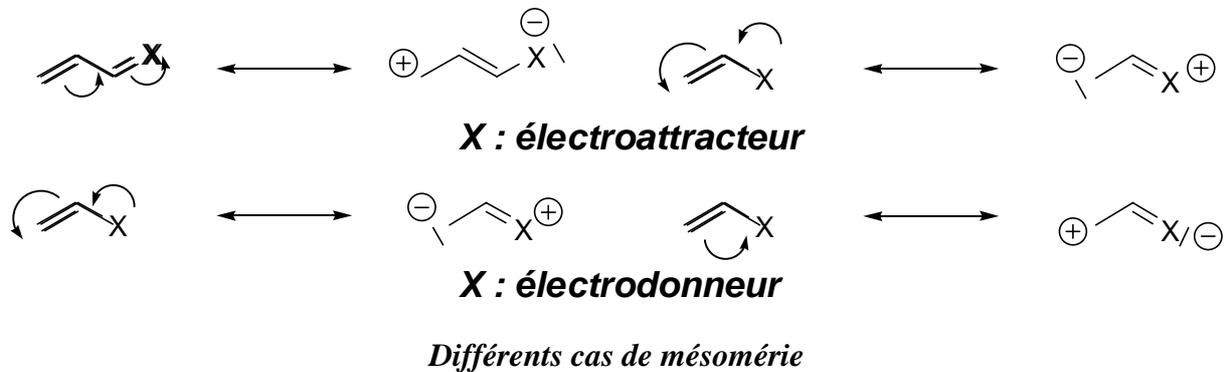
Hybride de résonance du benzène

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.

4- Exemples de liaisons délocalisés : conjugaison

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



5- 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.

6- Sélection des structures importantes

- Il faut satisfaire (ou s'éloigner le moins possible de) la règle de l'octet : valable pour les éléments de la 2^o période (la couche de valence $2s^2 2p^6$ est complète avec 8 électrons) voire la 3^o 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 :

pour la 3^o période, des doublets de valence des atomes peuvent être désappariés pour donner lieu à des liaisons d'hypervalence (la couche de valence $3s^2 3p^6 3d^{10}$ est complète à 18 électrons).

Exemple :

molécules covalentes homologues $\text{NH}_3 \rightarrow \text{PF}_3$; **molécules hypervalentes** PF_5

$\text{OH}_2 \rightarrow \text{SF}_2$;

SF_4 et SF_6

$\text{HF} \rightarrow \text{ClF}$;

ClF_3 , ClF_5 , IF_7 .

Attention !

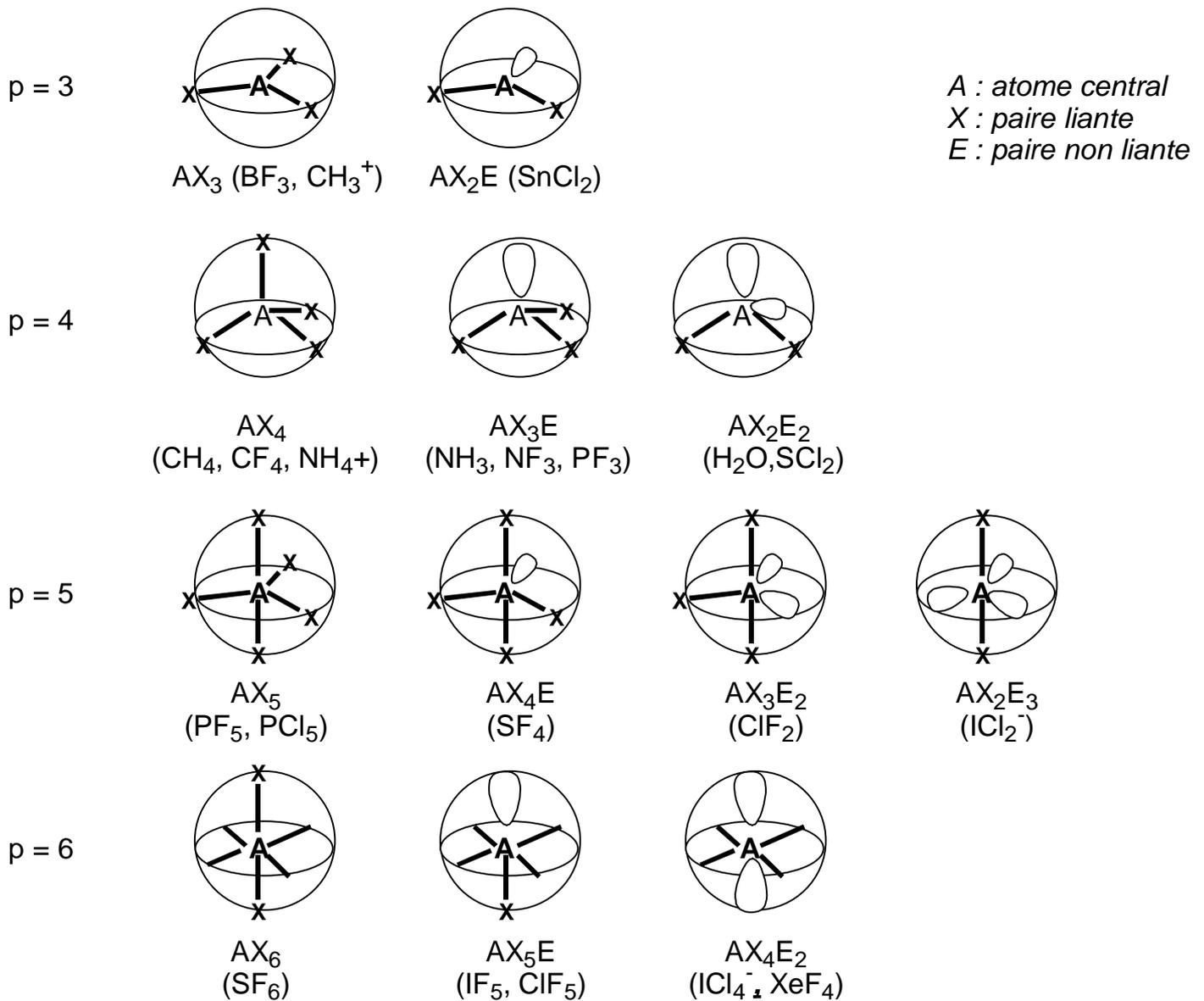
Dans certains cas comme CO et $\text{BF}_3\text{-NH}_3^+$, le dipôle formel obtenu n'est pas en accord avec l'électronégativité des atomes, mais il est pourtant raisonnable.

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



2- Applications

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). On peut également interpréter les évolutions d'angle valenciel observé pour des géométrie *a priori* analogues.

Exemples:

CH₄ : tétraèdre, angle de 109° ; NH₃ : pyramidale, angle de 107° ; H₂O : coudée, angle de 104°.

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

L'électronégativité affecte les angles valenciel : angle important (faible) si répulsions entre doublets importantes (faibles).

- Plus l'atome central est électronégatif, plus la répulsion entre les doublets est importante.
- Plus les doublets d'électrons sont attirés vers les ligands, plus la répulsion est faible

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

	PCl ₃	PBr ₃	PI ₃
angle	100,3	101,5	102