

Cours de Thierry BRIERE

DEUXIEME PARTIE : LES MOLECULES

Chapitre 1 : Modèle de Lewis



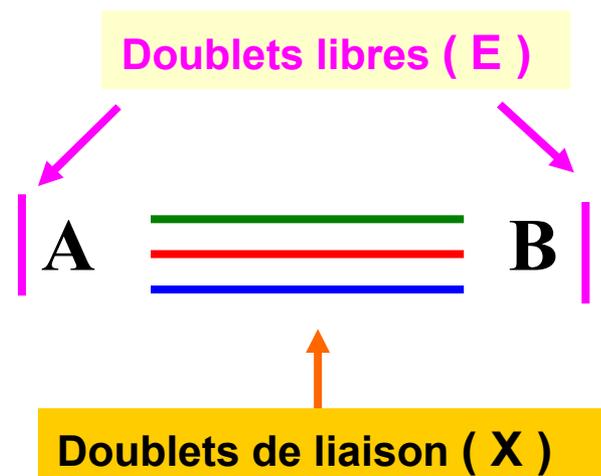
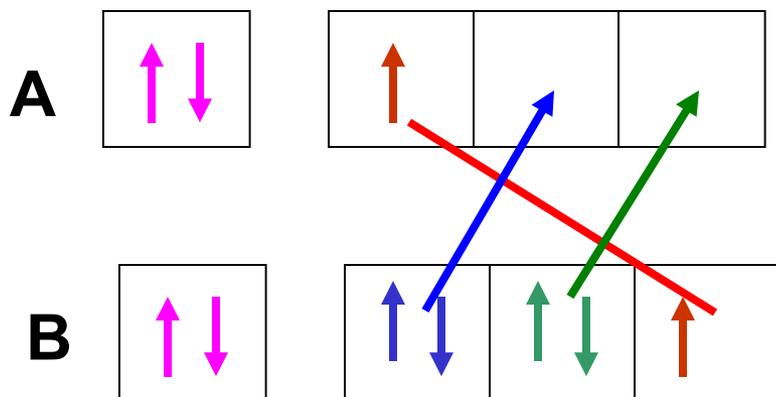
Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder.

Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

CHAPITRE 1

Le Modèle de LEWIS



Première approche de la liaison chimique

Introduction

Les atomes n'existent que très rarement à l'état isolé.

Ils s'unissent généralement entre eux pour former des molécules.

Dans ce chapitre nous allons décrire de manière simple comment les atomes s'unissent entre eux par la formation de liaisons chimiques.

Dans cette première approche nous allons utiliser un modèle simple développé dès 1916 par Lewis, qui expliqua la formation des liaisons entre atomes par la mise en commun de doublets d'électrons.

Ce modèle purement qualitatif a le très grand avantage de ne pas utiliser de mathématiques.

Il permet néanmoins de décrire très simplement de nombreuses propriétés chimiques.

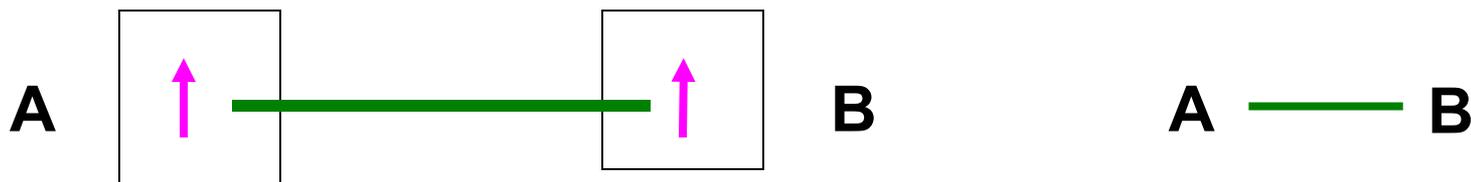
Modèle de LEWIS de la liaison chimique

La liaison chimique résulte de la mise en commun d'un doublet d'électrons entre deux atomes.

Il existe deux modes de formation des liaisons :

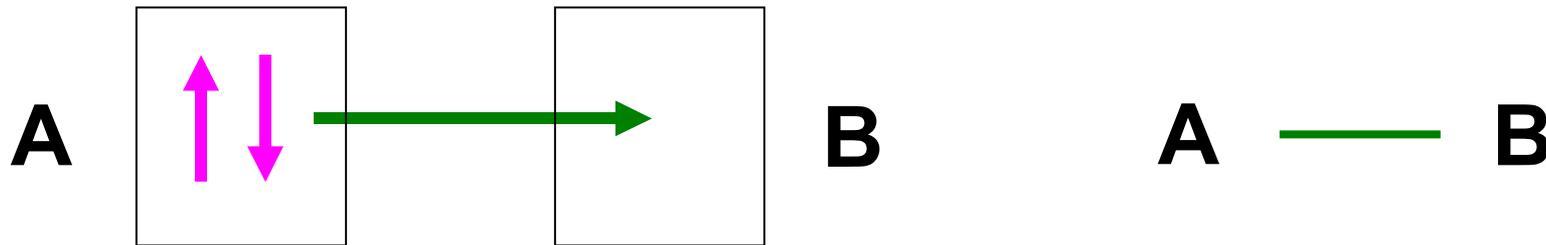
1) Liaison de Covalence normale

Chaque atome fournit un électron célibataire



2) Liaison de Covalence dative (ou liaison de coordination)

- Un atome fournit le doublet, le deuxième atome possédant une case quantique vide.



Ces deux types de liaisons ne diffèrent que par leur mode de construction sur le papier.

Elles sont en fait identiques et totalement indiscernables l'une de l'autre.

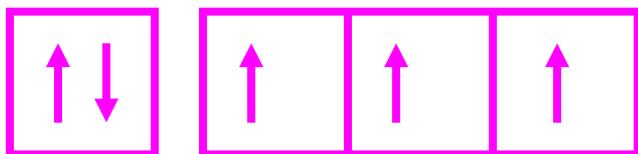
Liaisons multiples

simple - double - triple

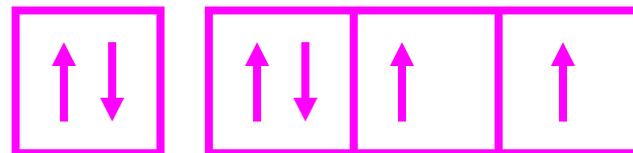


Notion de Valence

- C'est le nombre de liaisons que fait un atome dans une molécule.
- Elle correspond en général au nombre d'électrons célibataires de l'atome considéré.
- La valence normale d'un élément se déduit du schéma de Lewis atomique et donc de sa configuration électronique



Valence 3



Valence 2

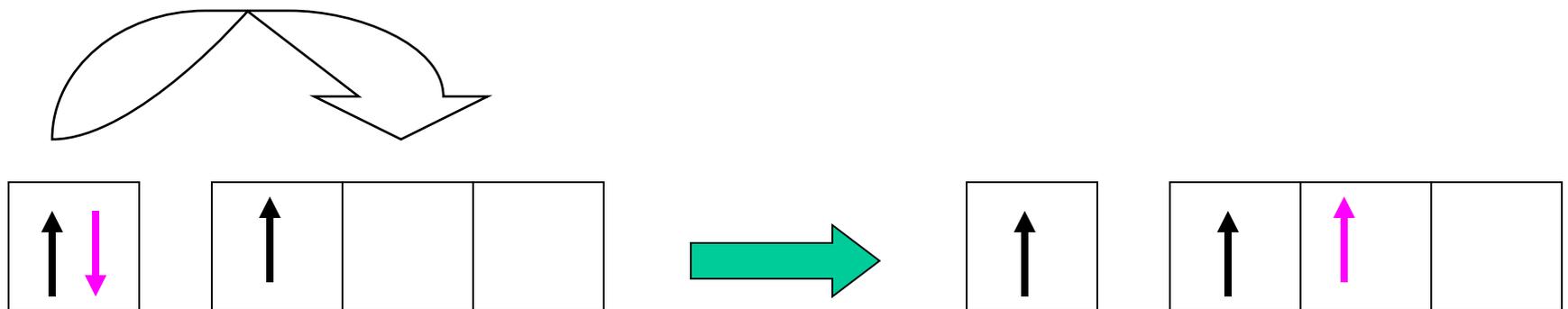
Excitation d'un atome

La valence d'un atome peut être augmentée ou diminuée par excitation de l'atome.

Un électron change simplement de case quantique

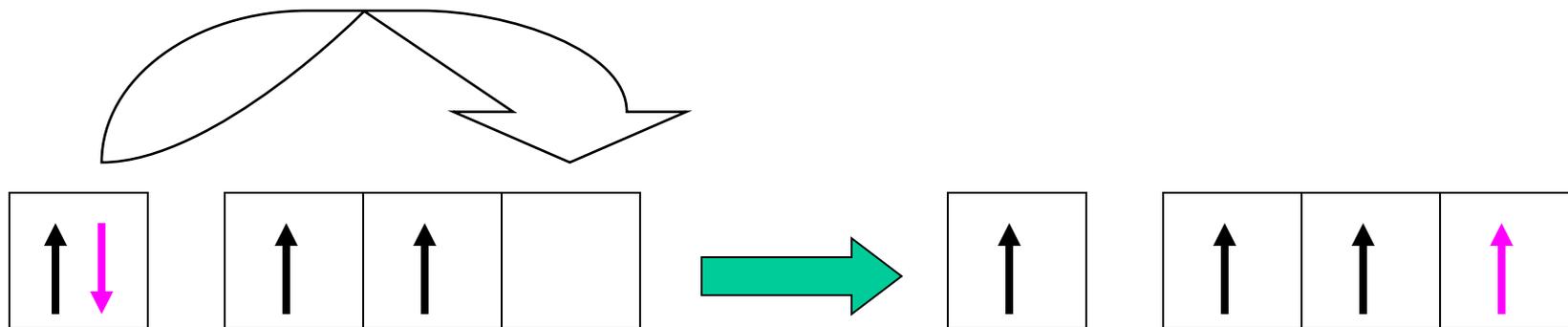
- **si le nombre d'électrons célibataires augmente la valence augmente.**
- **si le nombre d'électrons célibataires diminue la valence diminue.**

Augmentation de la valence



$s^2 p^1$ Valence 1

$s^1 p^2$ Valence 3



$s^2 p^2$ Valence 2

$s^1 p^3$ Valence 4

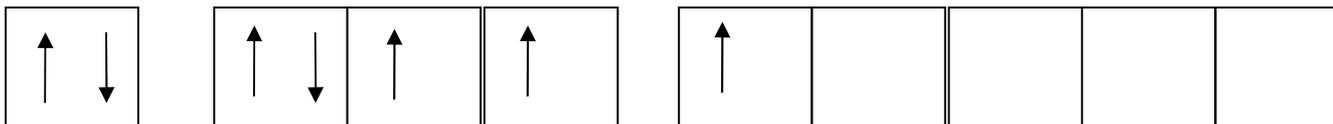
Exemple des Halogènes (sauf F)

X



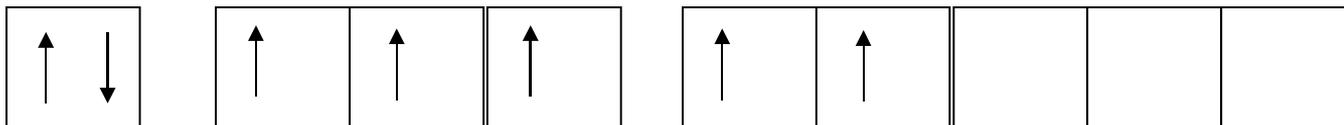
Valence 1

X*



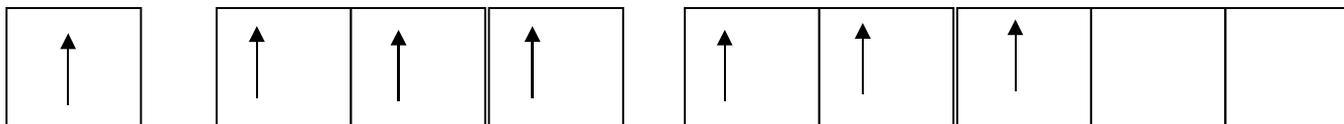
Valence 3

X**



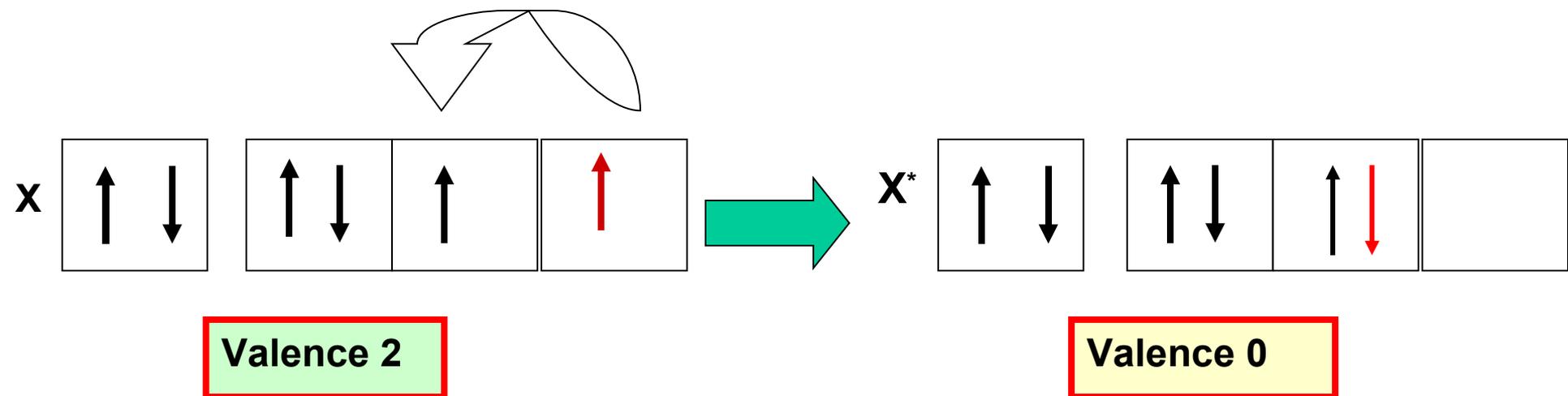
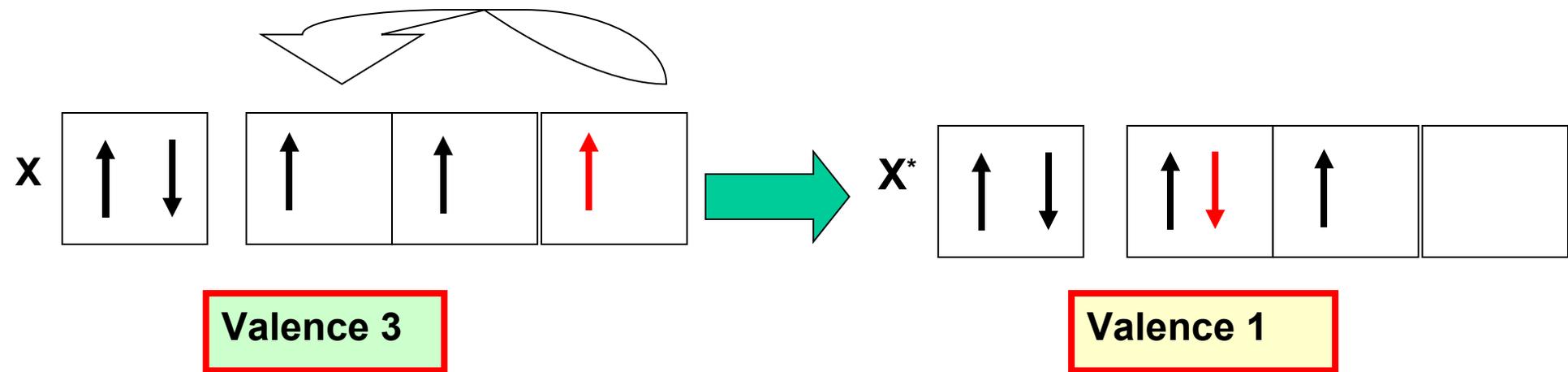
Valence 5

X***



Valence 7

Exemples de Diminution de Valence



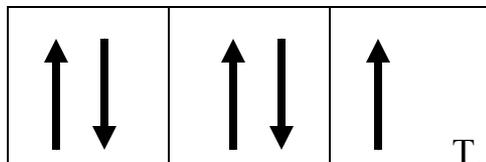
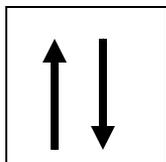
Remarque :

L'excitation d'un atome pour augmenter sa valence n'est possible que si celui-ci possède simultanément des doublets électroniques et des cases quantiques vides accessibles sur sa couche de valence.

Cela n'est pas toujours le cas, et il ne sera donc pas toujours possible d'augmenter la valence d'un atome.

Cela est particulièrement vrai pour les éléments de la deuxième période ne possédant pas de sous niveaux d.

ATOME DE FLUOR



PAS D'EXCITATIONS POSSIBLES

Le schéma de Lewis Moléculaire

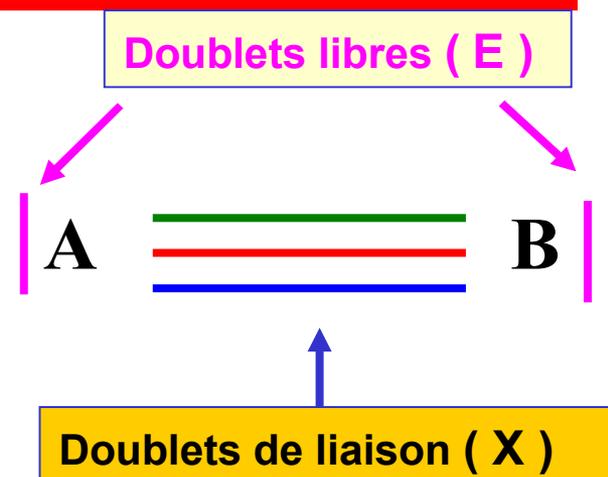
Ce schéma constitue une description symbolique de la molécule faisant apparaître la manière dont les atomes s'unissent entre eux.

On fait apparaître non seulement les liaisons chimiques entre atomes (doublets X) mais aussi les électrons qui ne participent pas aux liaisons (doublets E).

Nous allons voir comment ces schémas peuvent être construits à partir des schémas de Lewis atomiques

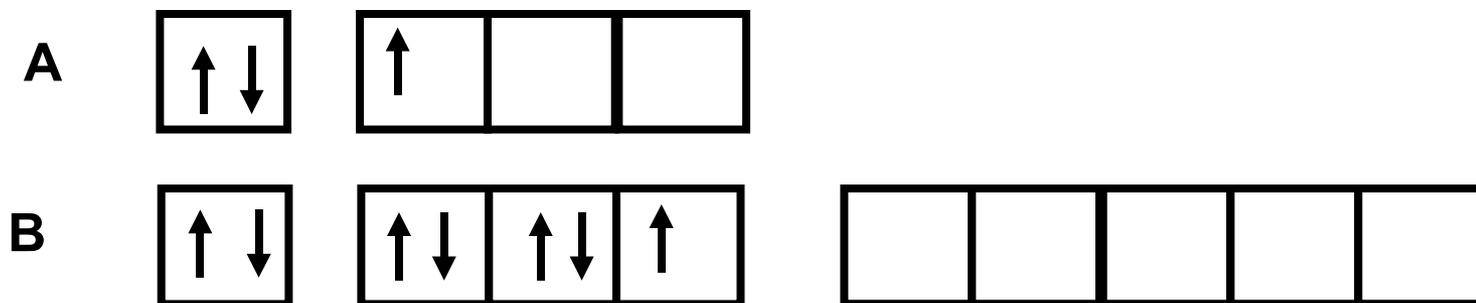
Il existe plusieurs manières de procéder.

Certaines molécules peuvent être décrites par plusieurs schémas différents on parle alors de formes mésomères.



Construction du schéma de Lewis moléculaire

Exemple 1 : Molécule hypothétique AB



Configurations électroniques de A et B

On suppose que l'atome A élément de la deuxième période ne possède pas de sous-niveaux d accessibles.

En revanche l'élément B possède un sous-niveau d accessible.

Première manière de procéder

Sans utilisation d'états excités et avec deux liaisons de coordination

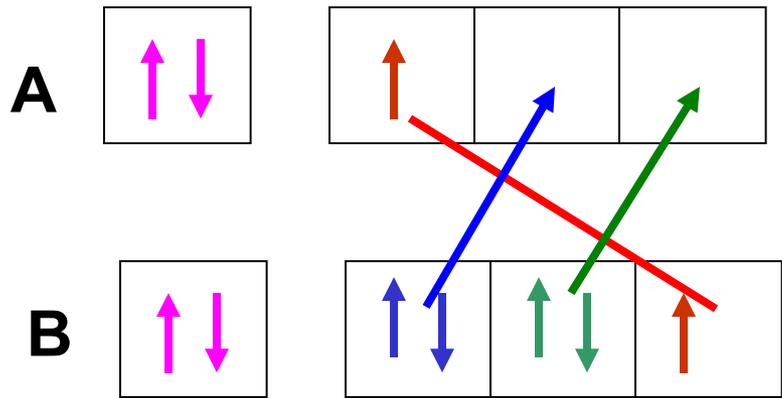
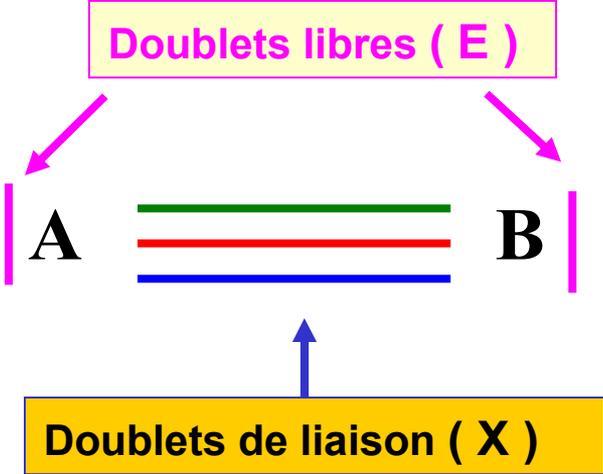


Schéma de Lewis moléculaire "cases quantiques"



Forme 1

Schéma de Lewis moléculaire "standard"

Notion de charges formelles

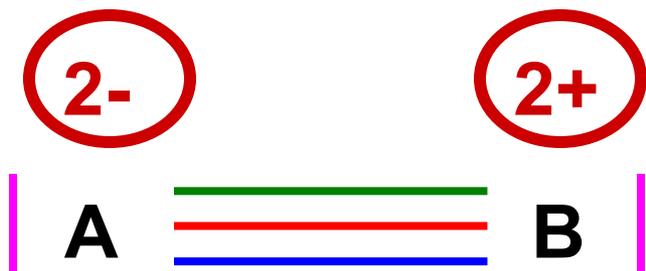
Lors de la formation de liaisons datives un atome donne des électrons et l'autre en reçoit.

Ce transfert d'électrons fait apparaître des charges formelles.

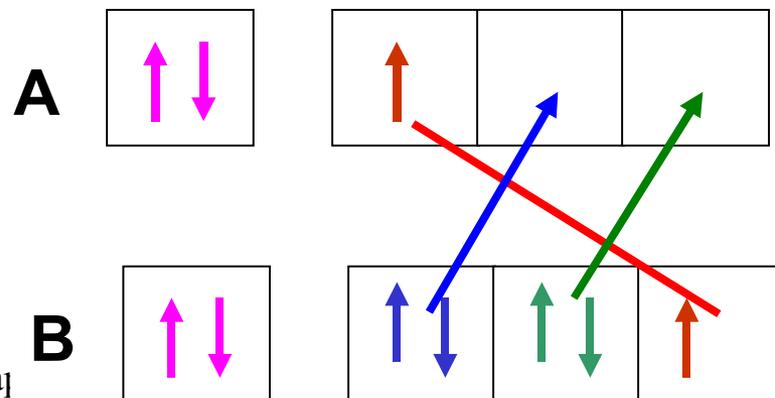
Dans notre exemple :

L'atome A a reçu deux électrons $\Rightarrow A^{2-}$

L'atome B en a perdu 2 $\Rightarrow B^{2+}$



T. Briere - Molécules - Cha



Si on a des problèmes pour voir ces charges formelles une règle simple permet leur calcul à priori.

$$q = n - l - 2e$$

n = nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome considéré dans son état normal isolé.

l = nombre de liaisons formé par l'atome considéré dans la molécule étudiée.

e = nombre de doublets libres pour l'atome considéré dans la molécule étudiée.

Règle : La somme des charges formelles est toujours égale à la charge globale de l'édifice.

Dans notre exemple :

L'atome A isolé possède 3 électrons $\Rightarrow n_A = 3$

Dans la molécule, A forme 3 liaisons $\Rightarrow l_A = 3$

A possède un doublet libre $\Rightarrow e_A = 1$

$$q_A = 3 - 3 - 2$$

$$q_A = - 2$$

L'atome B isolé possède 7 électrons $\Rightarrow n_B = 7$

Dans la molécule, B forme 3 liaisons $\Rightarrow l_B = 3$

B possède un doublet libre $\Rightarrow e_B = 1$

$$q_B = 7 - 3 - 2$$

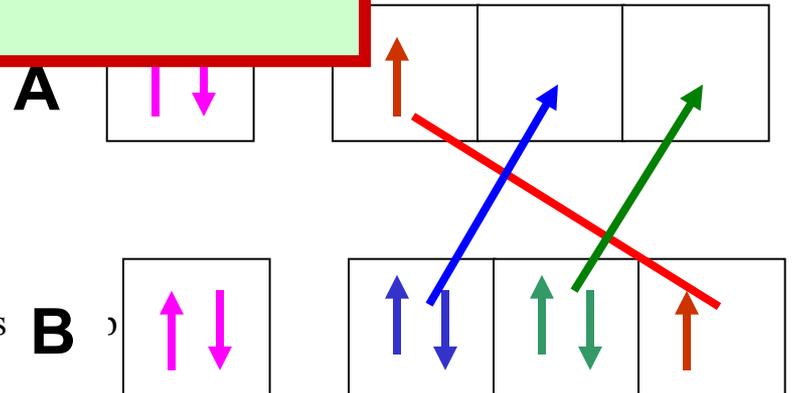
$$q_B = + 2$$

2-

2+



T. Briere - Molécules



On peut aussi trouver facilement les charges formelles par la technique suivante :

Les électrons ne participant pas à des liaisons sont attribués à leur atome d'origine.

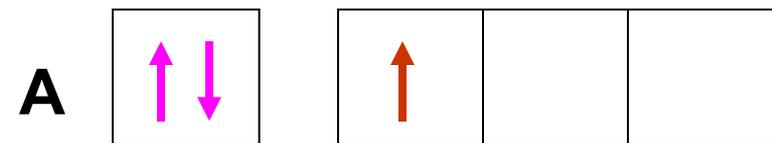
Les électrons participant aux diverses liaisons sont répartis **équitablement** entre les deux atomes liés **que la liaison soit normale ou dative**.

Ce partage effectué on compte le nombre d'électrons N_m que possède chaque atome dans la molécule et on le compare à celui N_a de l'atome neutre non lié correspondant.

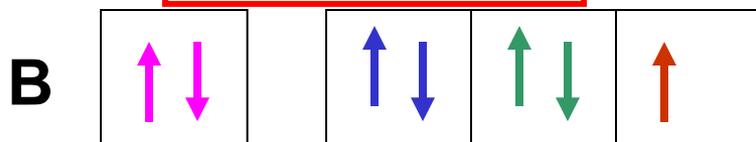
La charge formelle de l'atome se calcule simplement par la différence entre ces deux nombres.

$$Q = N_a - N_m$$

Atomes isolés

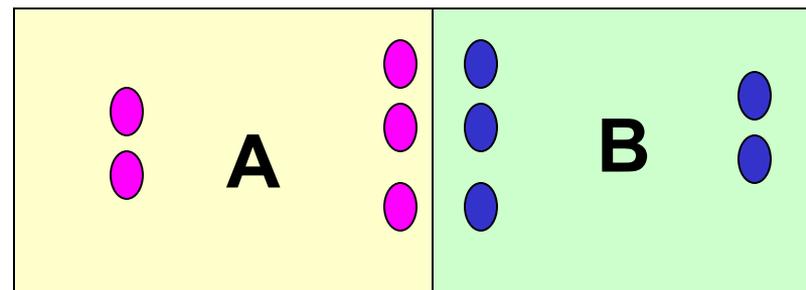
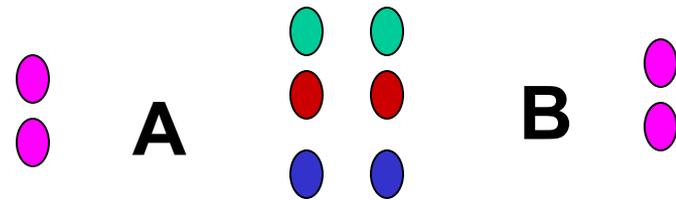


$$N_a (A) = 3$$



$$N_a (B) = 7$$

Molécule



$$N_m (A) = 5$$

$$N_m (B) = 5$$

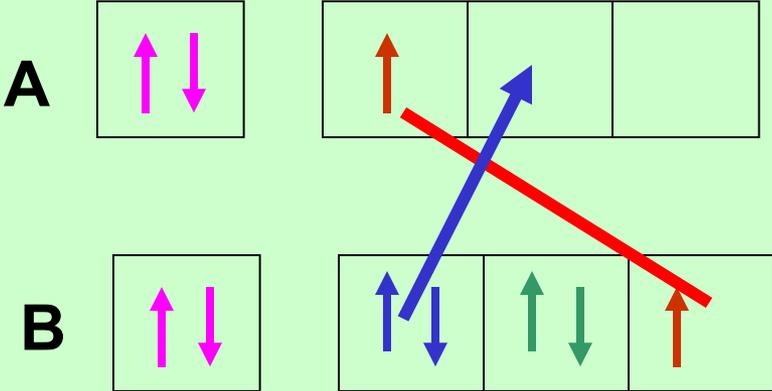
$$Q (A) = 3 - 5 = -2$$

$$Q (B) = 7 - 5 = +2$$

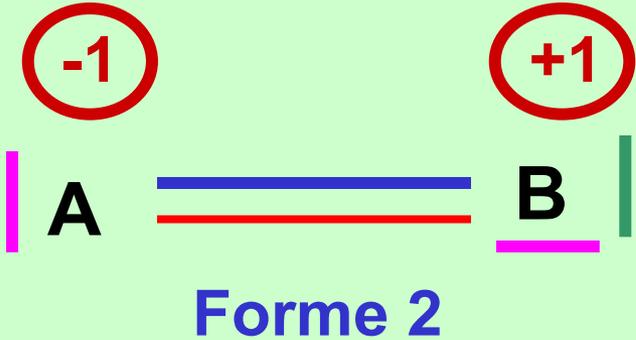


Deuxième manière de procéder

Sans utilisation d'états excités et avec 1 seule liaison dative



$$q = n - l - 2e$$

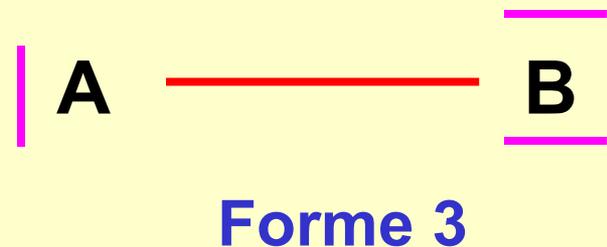
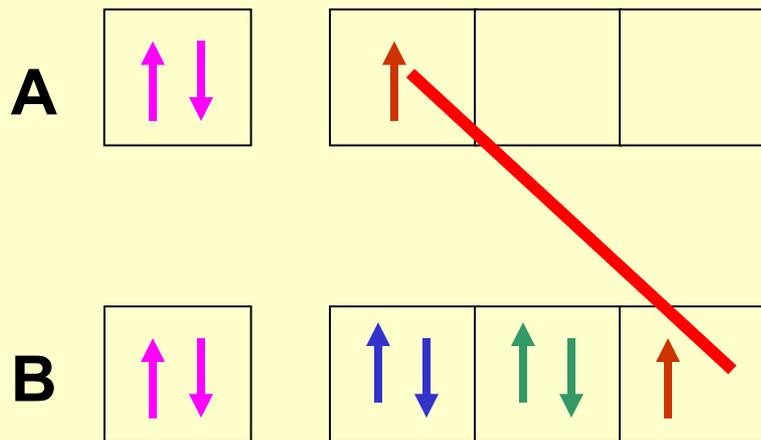


$$q_A = 3 - 2 - 2 = -1$$

$$q_B = 7 - 2 - 4 = +1$$

Troisième manière de procéder

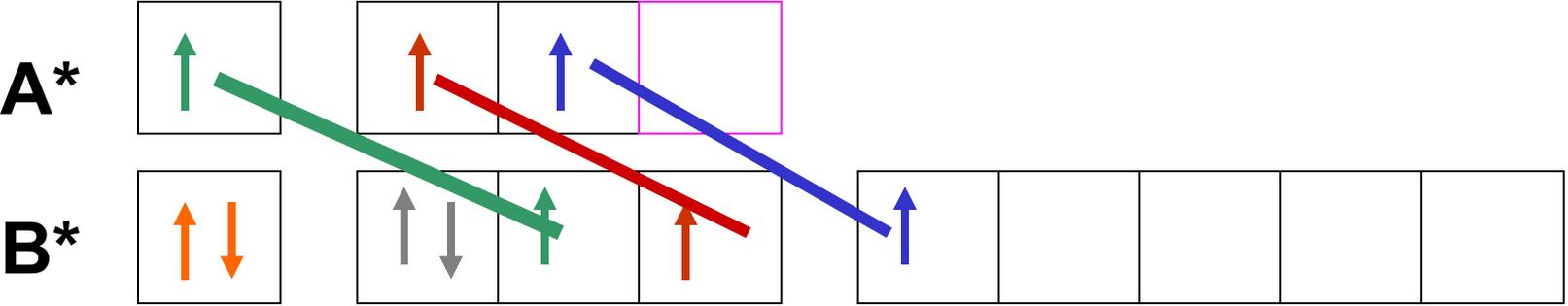
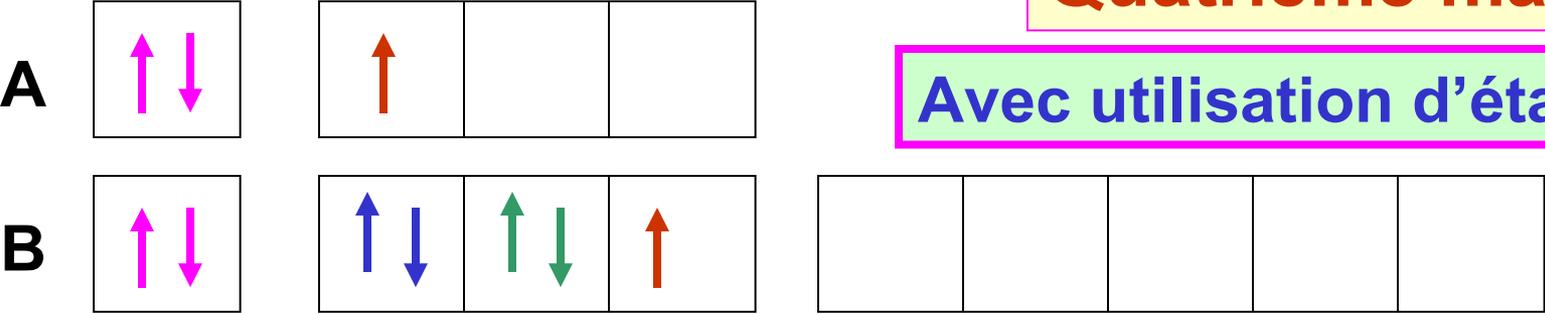
Sans utilisation d'états excités et sans liaisons datives



Pas de liaisons datives = pas de charges formelles

Quatrième manière

Avec utilisation d'états excités



$$q_A = 3 - 3 - 0 = 0$$

$$q_B = 7 - 3 - 4 = 0$$

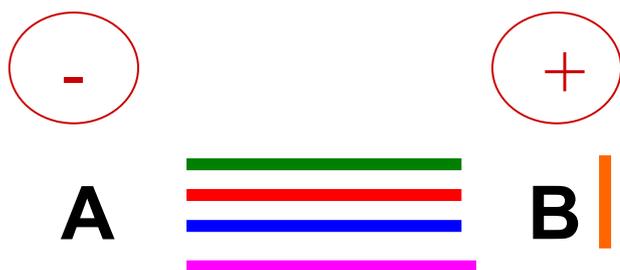
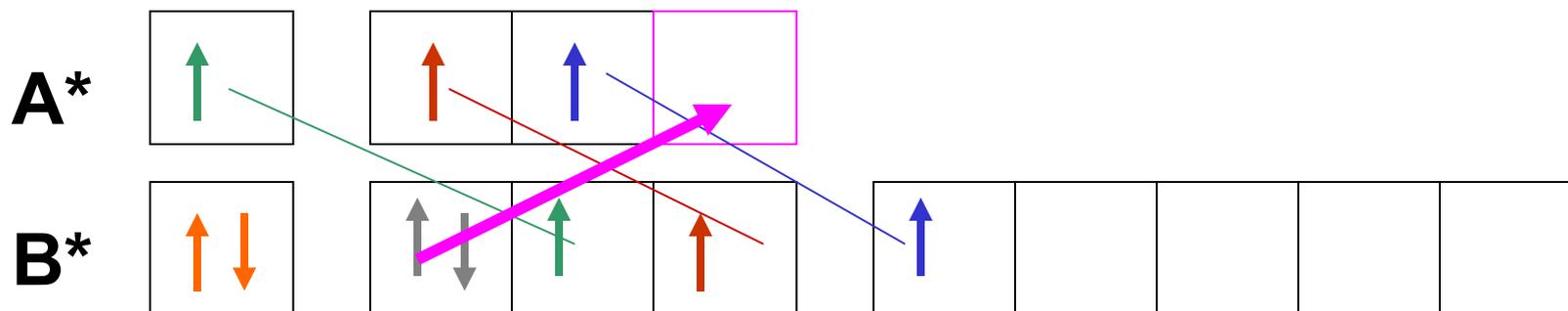
**Pas de charges formelles
(pas de liaisons datives)**



Forme 4

Cinquième manière :

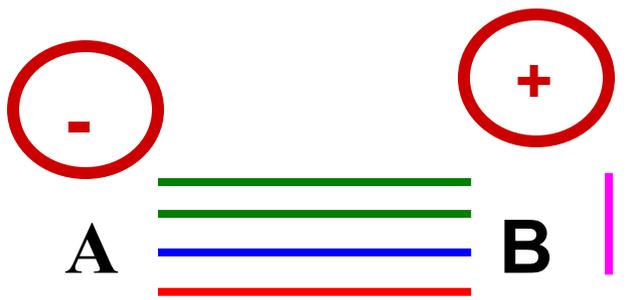
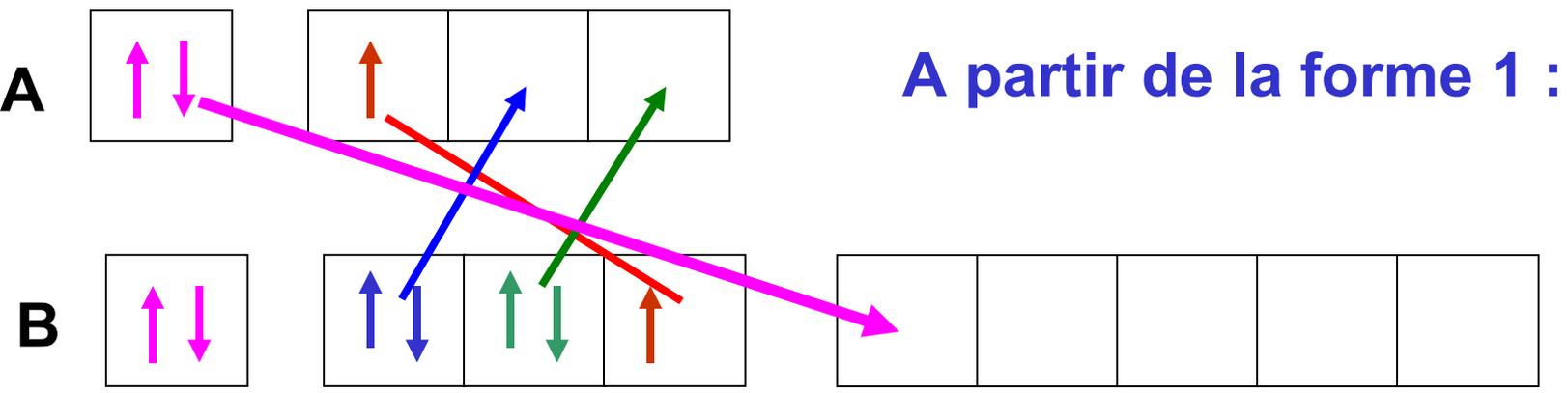
Etats excités et une liaison dative



$$q_A = 3 - 4 - 0 = -1$$

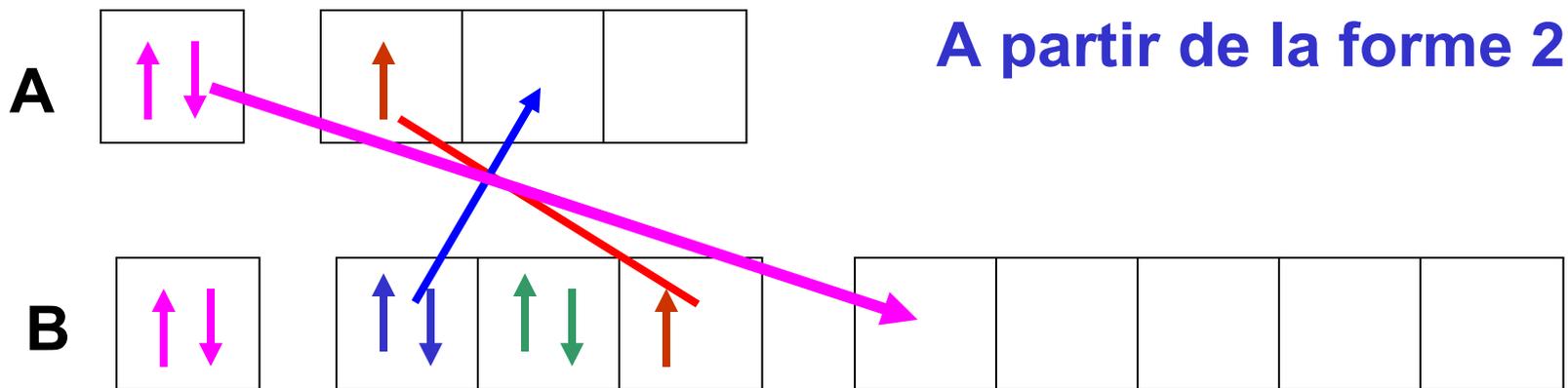
$$q_B = 7 - 4 - 2 = +1$$

On peut imaginer trouver trois autres formes en considérant que l'atome A (non excité) peut former des liaisons datives en utilisant les cases d vides de l'atome B.

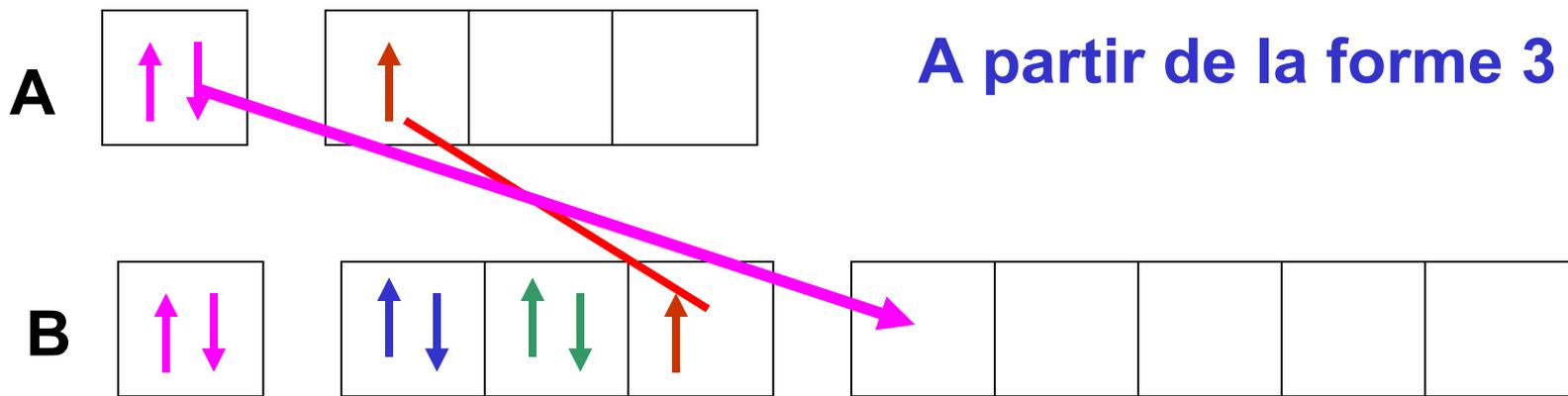


On retrouve la forme 5

Deux constructions différentes peuvent conduire au même schéma de LEWIS moléculaire



Deux constructions différentes peuvent conduire au même schéma de LEWIS moléculaire



Il s'agit bien d'une forme nouvelle

Forme 6

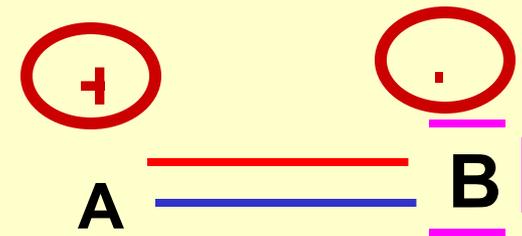
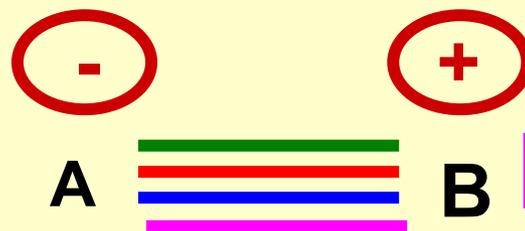
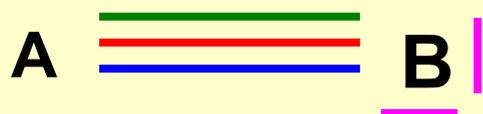
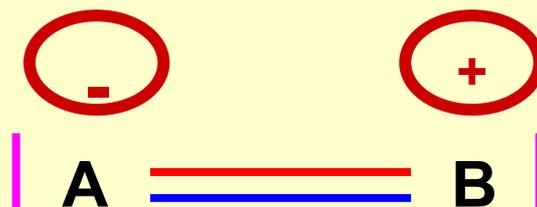
Une molécule unique

6 représentations différentes

6 formes MESOMERES

Réalité

???



Nous venons d'obtenir 6 schémas différents pour représenter la même molécule.

Ces 6 formes sont appelées des formes mésomères.

Avant de répondre aux questions de savoir quelle est la bonne description de la molécule ? quelle forme doit-on considérer comme la bonne ?

Nous allons d'abord examiner comment on peut passer d'une forme à l'autre.

Ces diverses formes ont été obtenues en associant les électrons de A et B de diverses façons.

Nous allons voir que des déplacements de doublets électroniques vont permettre le passage d'une forme mésomère à l'autre.

Quelques règles de base :

Envisager le déplacement d'électrons va modifier le schéma de Lewis et les liaisons entre atomes.

Ces déplacements ne doivent pas détruire la molécule.

Pour cette raison certains déplacements seront interdits

Une liaison correspondant à la mise en commun d'un doublet d'électrons doit par définition « contenir » au moins deux électrons.

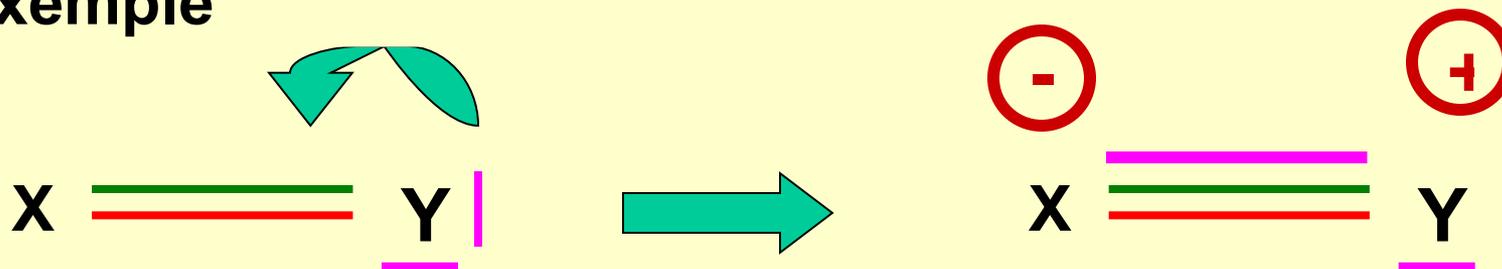
Seuls des doublets libres E ou des doublets de liaisons multiples peuvent se déplacer librement sans casser totalement une liaison et donc la molécule.

Un doublet de liaison simple ne pourra se déplacer (sans que la liaison ne casse) que si un autre doublet vient simultanément le remplacer

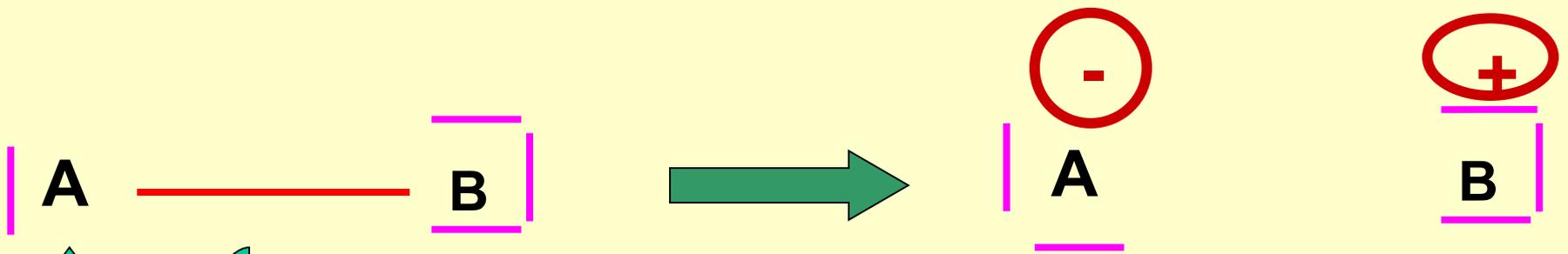
Lors du déplacement des doublets électroniques

- La multiplicité des liaisons est bien entendue modifiée.
- les charges formelles se modifient simultanément.

Exemple

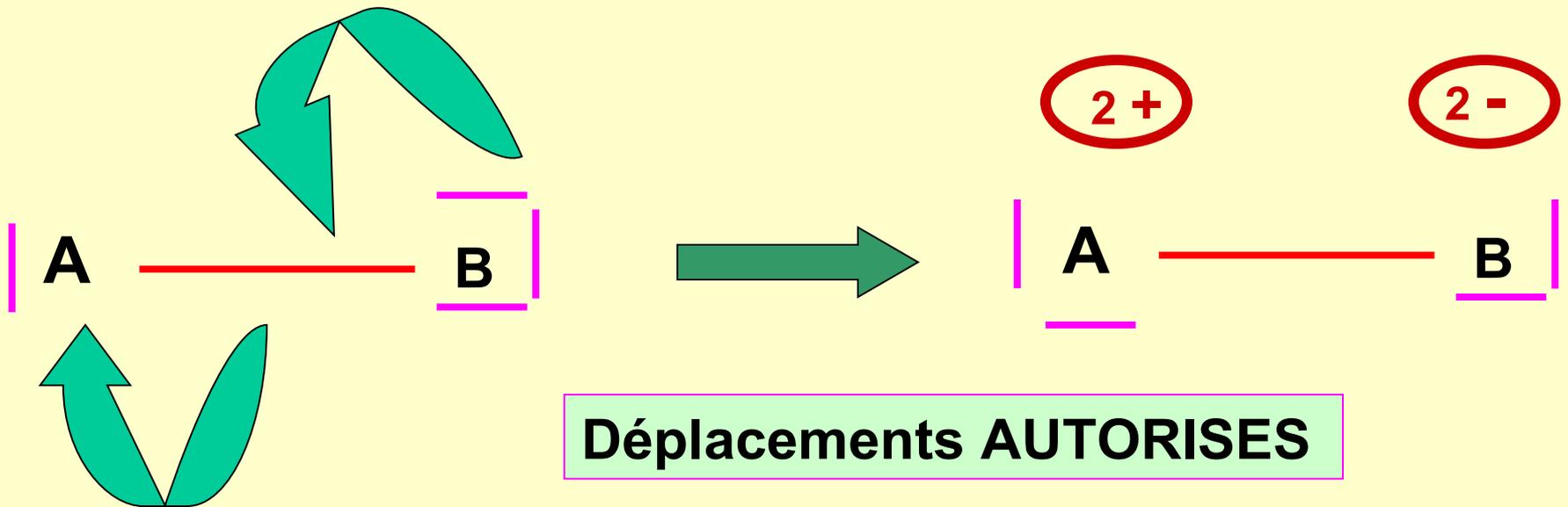


- Un des doublets libre de Y « disparaît »
- La liaison double devient triple
- Y « perd » un électron ($6 e^- \Rightarrow 5 e^-$)
- X « gagne » un électron ($2 e^- \Rightarrow 3 e^-$)



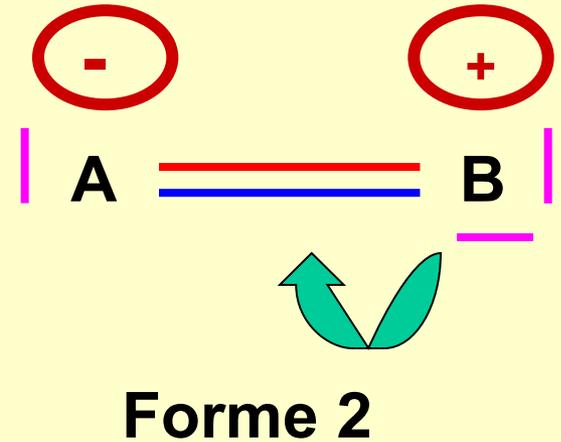
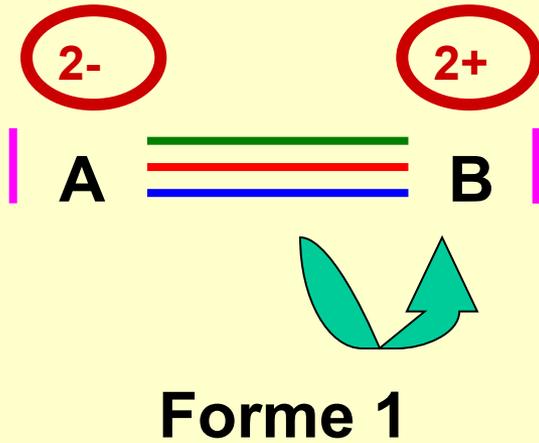
Liaison de covalence détruite = plus de molécule mais 2 ions

Déplacement INTERDIT



Déplacements AUTORISÉS

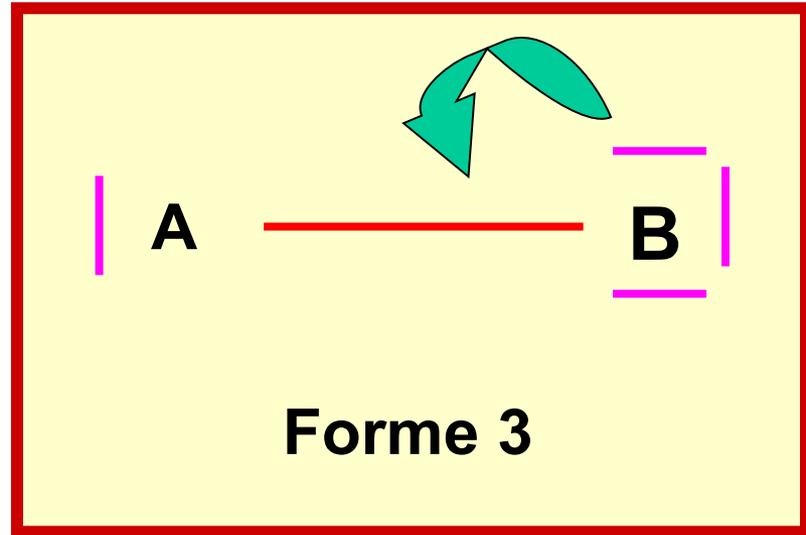
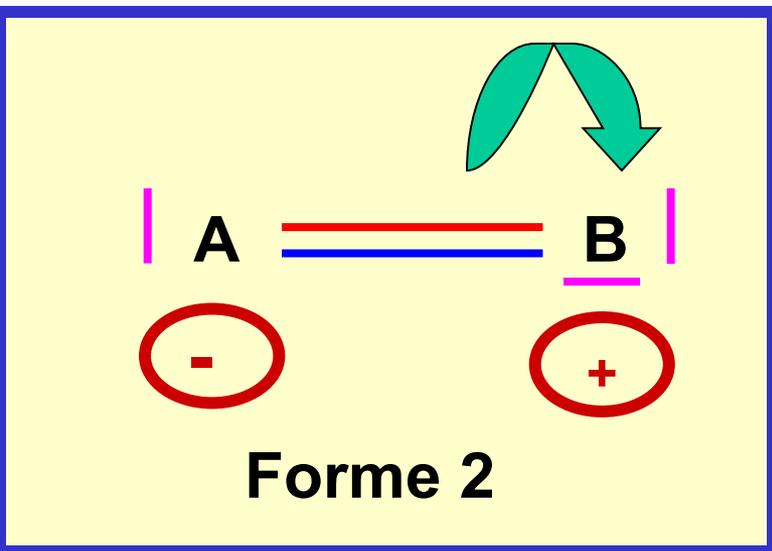
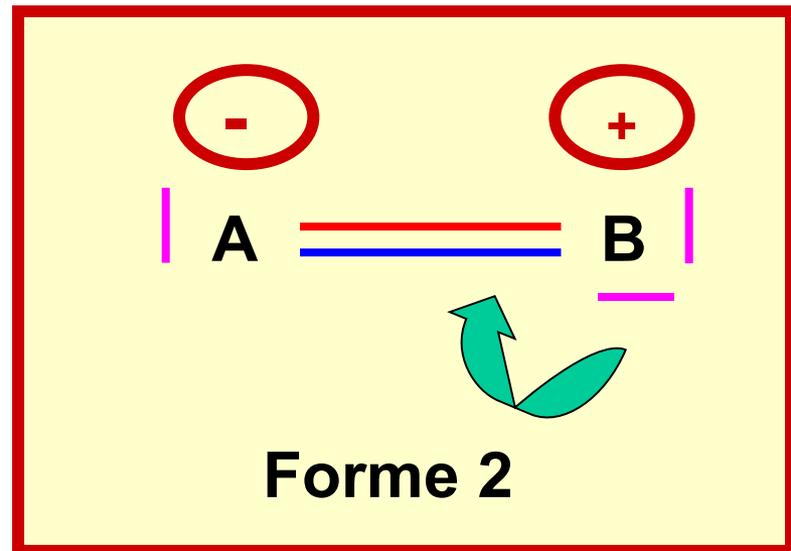
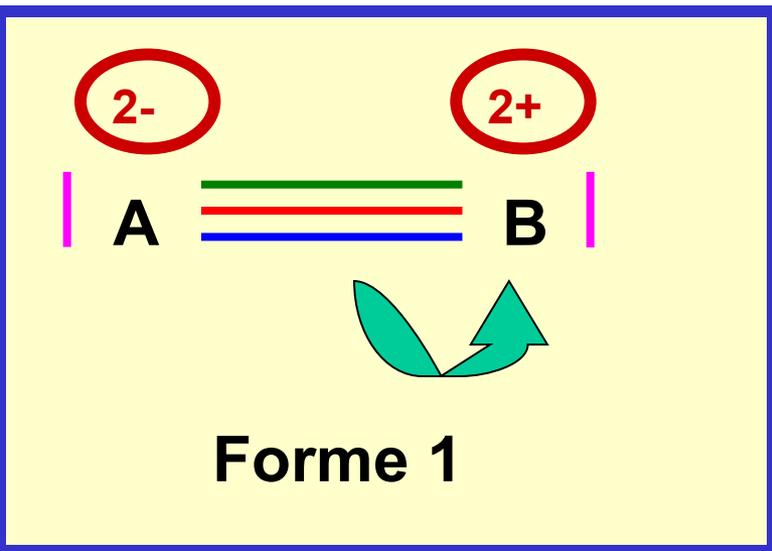
Passages des formes 1 à 2

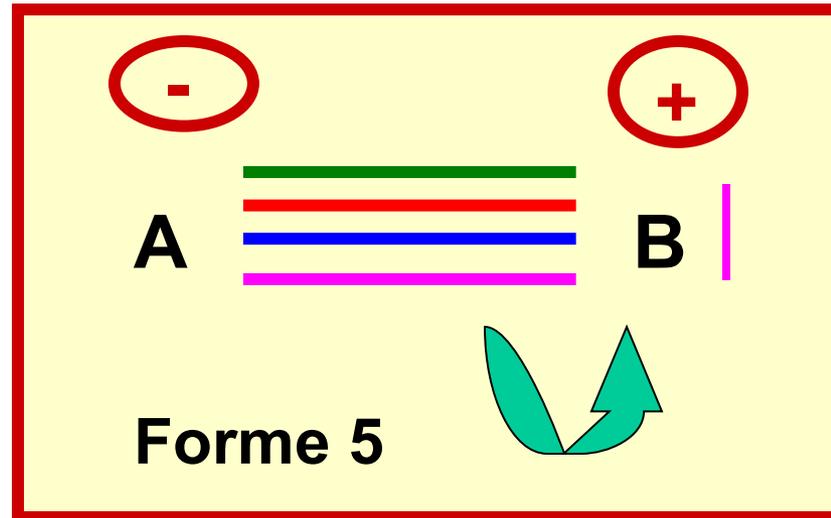
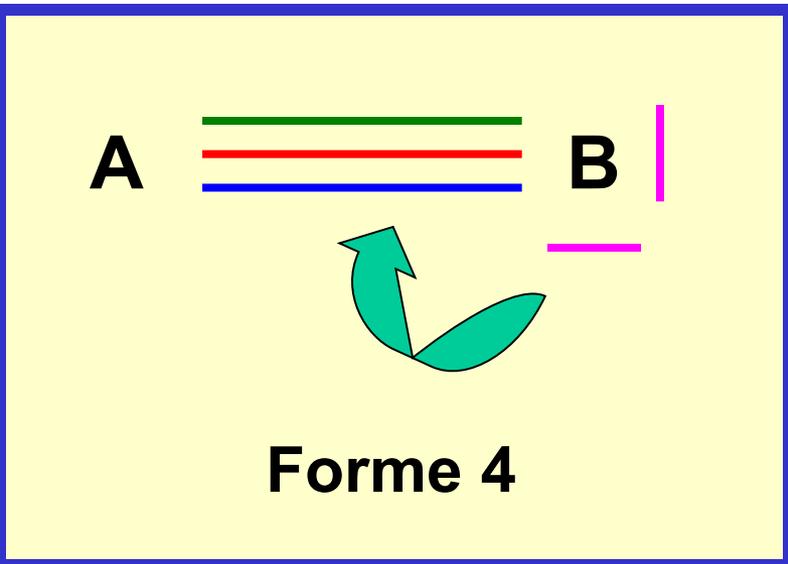
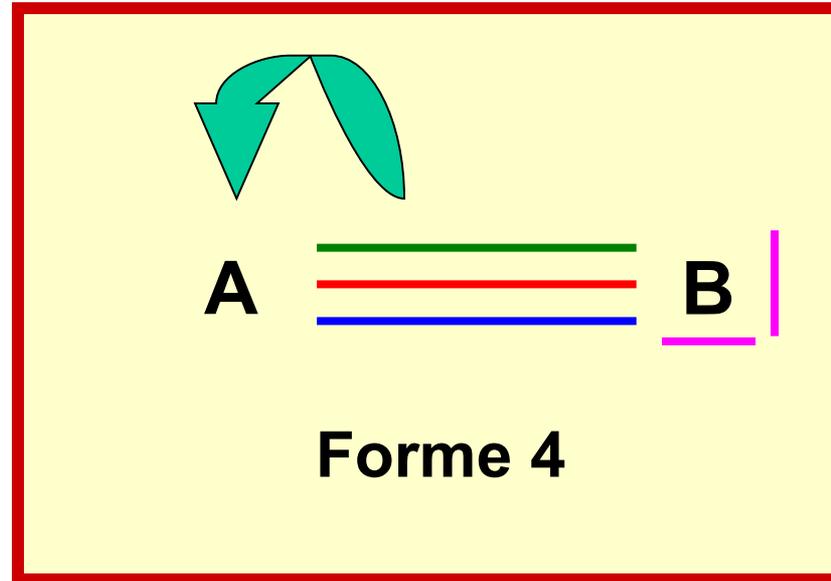
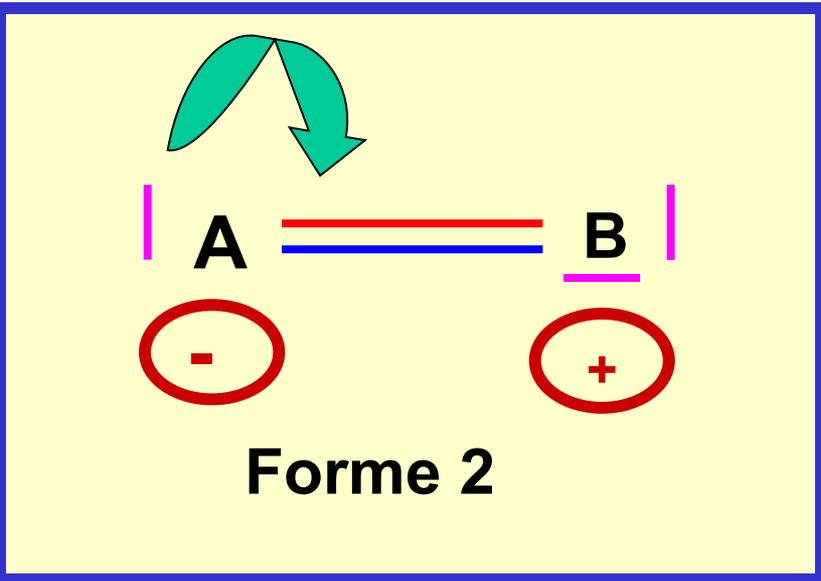


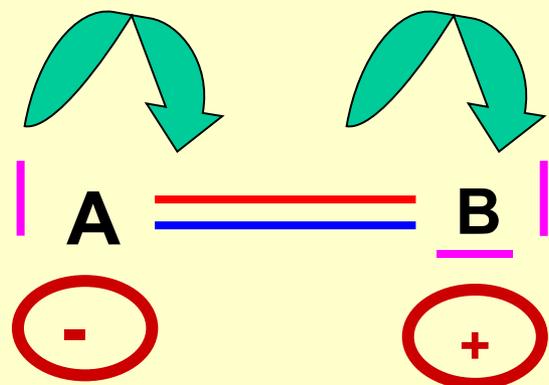
Un simple déplacement de doublets électroniques permet le passage d'une forme mésomère à une autre.

On symbolise les déplacements électroniques par des flèches courbées.

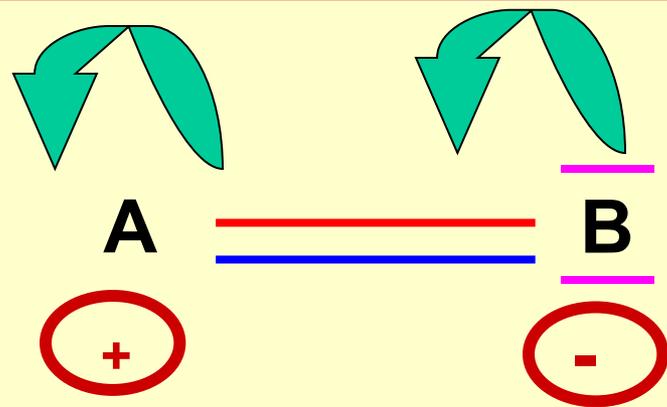
Inverser le sens de la flèche permet de refaire le passage dans l'autre sens.







Forme 2



Forme 6

Remarque :

On pourrait imaginer bien d'autres déplacements de doublets permettant le passage d'une forme à l'autre.

Il est donc possible de passer d'une forme mésomère à toutes les autres par simple déplacement de doublets électroniques.

Cela montre qu'il est difficile d'attribuer une « position » bien déterminée aux divers électrons d'une molécule.

Nous verrons lors de l'étude du modèle quantique qu'une telle localisation est effectivement impossible.

Le fait d'obtenir plusieurs représentations différentes du même objet réel tient uniquement à la simplicité trop grande du modèle utilisé.

Les diverses formes mésomères sont autant de descriptions différentes de la même et unique molécule réelle.

Aucune des formes mésomères ne peut à elle seule décrire correctement toutes les propriétés de la molécule réelle.

Pour décrire un aspect particulier de la molécule réelle, on peut utiliser une forme mésomère ou l'autre.

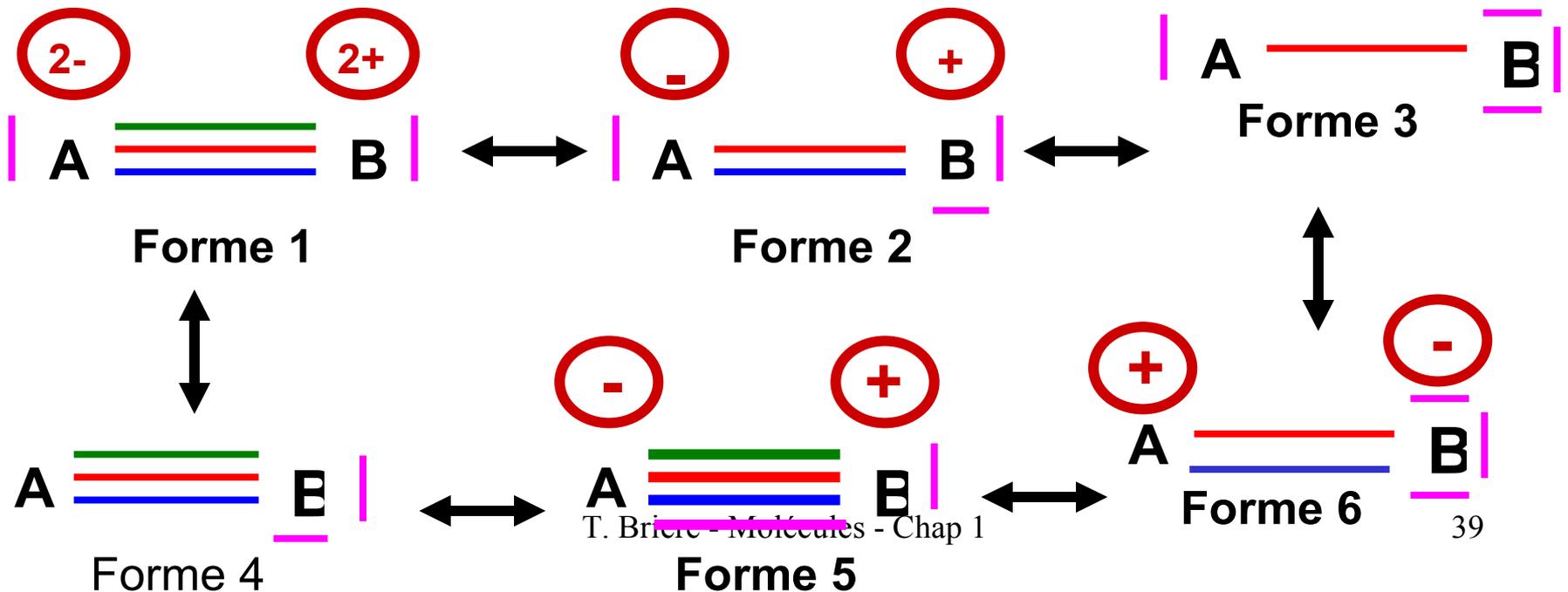
Les pouvoirs descriptifs des diverses formes mésomères sont différents.

Certaines formes décriront mieux les propriétés générales de la molécule réelle alors que d'autres ne serviront à décrire celle-ci que dans certains cas particuliers.

On dit que la molécule réelle est un **hybride de résonance** des diverses formes mésomères appelées aussi **formes limites de résonance**.

A chaque forme mésomère est attribué un certain « poids statistique » qui reflète son pouvoir descriptif de la molécule réelle.

On représente la relation de mésomérie par une double flèche placée entre les diverses formes.



Il ne faut pas confondre ce symbole avec celui de l'équilibre chimique



Il n'y a pas d'équilibre chimiques entre les diverses formes mésomères.

Celles-ci n'ont d'ailleurs aucune réalité physique.

Il ne s'agit que de représentations « simplistes » de la molécule réelle.

La molécule réelle tient simultanément de toutes ses formes limites de résonance.

Puisque le « poids statistique » des diverses formes est différent, certaines formes à haut poids statistique seront considérées comme « meilleures » que les autres.

Inversement, certaines formes n'auront qu'un poids statistique très faible et ne seront donc pas de bonnes descriptions de la molécule réelle.

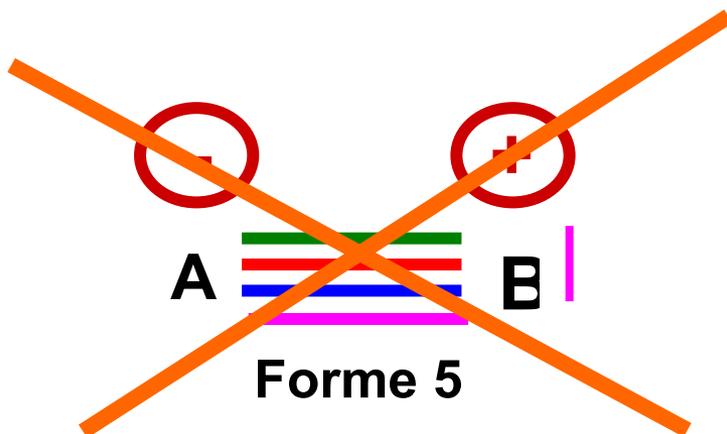
Quelques règles de bon sens vont permettre de choisir entre les diverses formes celles qui posséderont un poids statistique élevé et seront donc de bonnes descriptions de la molécule réelle.

Règle N° 1 :

Il n'existe que des liaisons simples, doubles ou triples.



La forme 5 à liaison quadruple ne peut donc exister et sera donc éliminée.



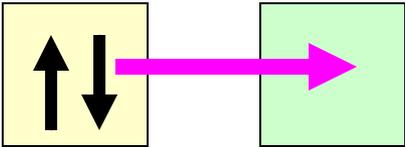
poids statistique nul

Règle N°2 :

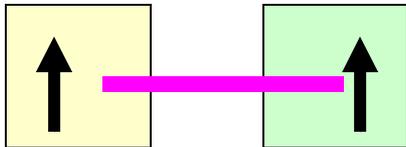
Le nombre de liaison que peut faire un atome donné est limité et ne peut dépasser une valeur maximale égale au nombre de cases quantiques disponibles sur la couche de valence de l'atome considéré.

On peut justifier cette règle en disant :

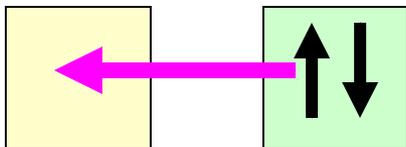
- qu'une case remplie par un doublet pourra conduire à une liaison dative si un partenaire possédant une case vide est présent.



- qu'une case occupée par un électron célibataire pourra conduire à une liaison de covalence normale avec un partenaire possédant lui aussi un électron célibataire.



- qu'une case vide pourra conduire à la formation d'une liaison dative avec un partenaire possédant un doublet libre.



Enfin, chaque case quantique présente sur la couche de valence pourra conduire à la formation d'une liaison (quelque soit son état d'occupation).

Le nombre maximal de liaison que peut faire un atome est donc égal au nombre de cases quantiques de sa couche de valence.

Les éléments de la première ligne H et He ne pourront faire qu'une seule liaison (case 1s)

Les éléments de la deuxième ligne Li à Ne ne pourront faire que 4 liaisons au maximum (cases 2s et 2p)

A partir de la troisième ligne le nombre de liaisons théoriquement possible grandit énormément grâce aux 5 cases d, 7 cases f etc.....

Dans la pratique, le nombre de liaisons effectivement réalisé est souvent plus faible que le nombre maximal théorique.

Les remarques précédentes pour les lignes 1 et 2 sont à rapprocher de la règle de l'octet qui veut qu'un élément se stabilise en acquérant la structure électronique d'un gaz rare.

Une liaison correspondant à un doublet d'électron les atomes de la deuxième ligne s'entourent bien d'un **Octet** (8 électrons) en faisant leur 4 liaisons.

La formation de liaisons avec d'autres atomes leur permet donc une stabilisation.

De même en faisant une liaison l'Hydrogène H s'entoure de 2 électrons et ressemble ainsi à l'atome d'Hélium.

Pour les atomes des périodes plus élevées, cette règle simple ne s'applique plus que rarement en raison du grand nombre de liaisons permis pour ces éléments.

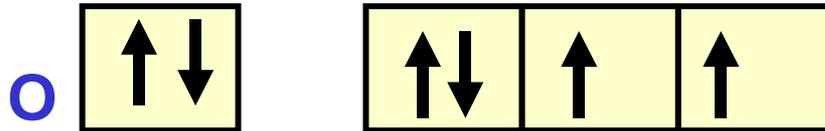
Remarques :

1) Le nombre maximum de liaisons que peut faire un atome dépend également du nombre de doublets libres qu'il conserve.

Chaque doublet libre conservé enlève une liaison au nombre maximal possible.

2) Selon le nombre de liaisons formées la charge formelle de l'atome varie.

L'atome d'Oxygène va nous servir d'exemple.



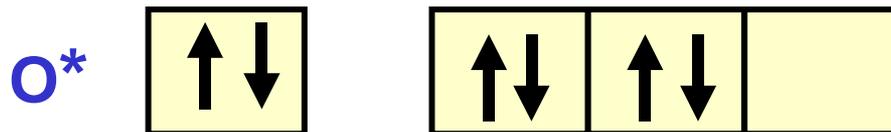
$2 s^2$

$2 p^4$

État fondamental

4 cases quantiques

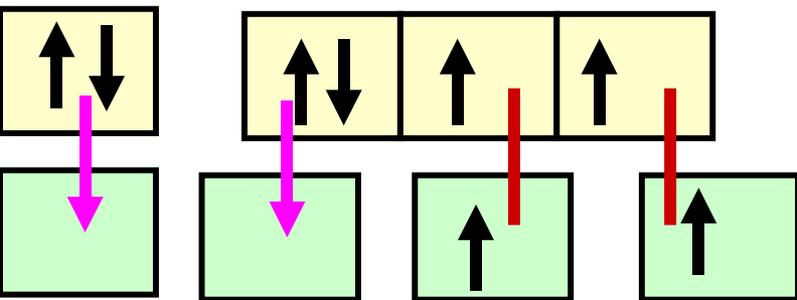
4 liaisons au maximum



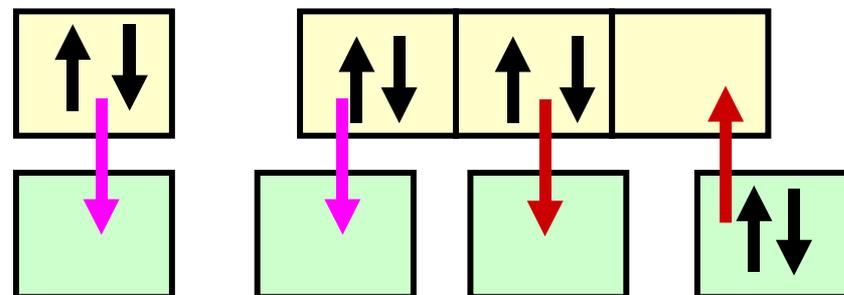
Etat excité

Excitation possible

Etat fondamental

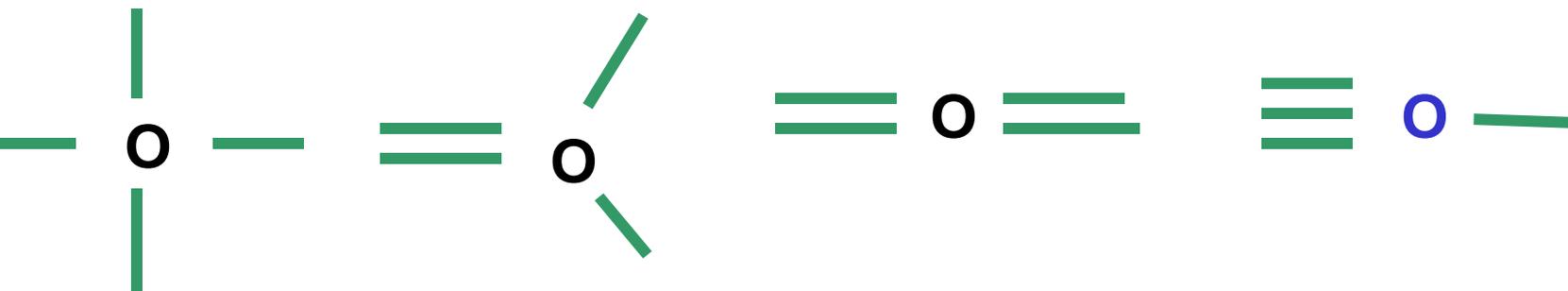


Etat excité



4 liaisons

Pas de doublets libres

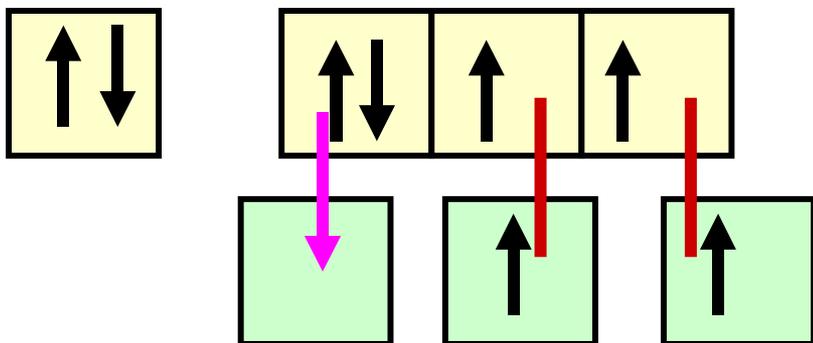


$$q = n - l - 2e$$

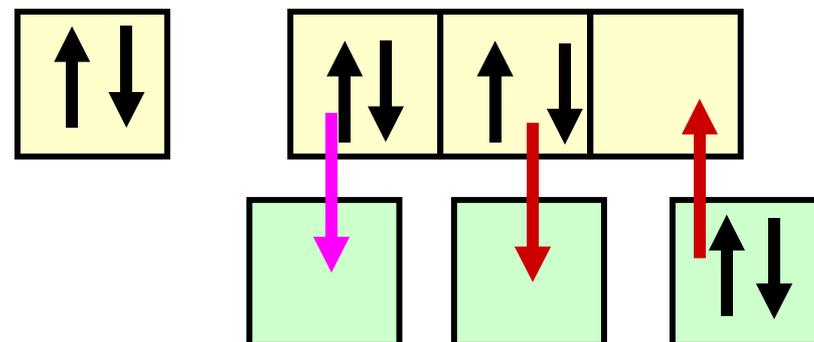
$$Q_o = 6 - 4 - 0 = +2$$

Dans toutes ces structures O porte 2 charges positives.

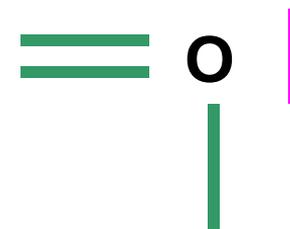
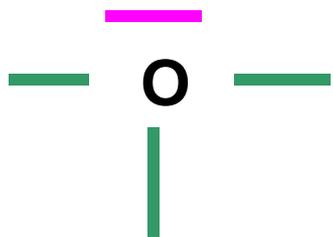
Etat fondamental



Etat excité



1 doublet libre - 3 liaisons

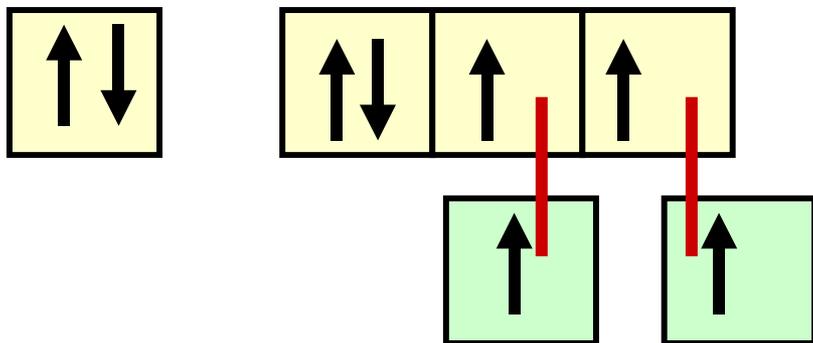


$$q = n - l - 2e$$

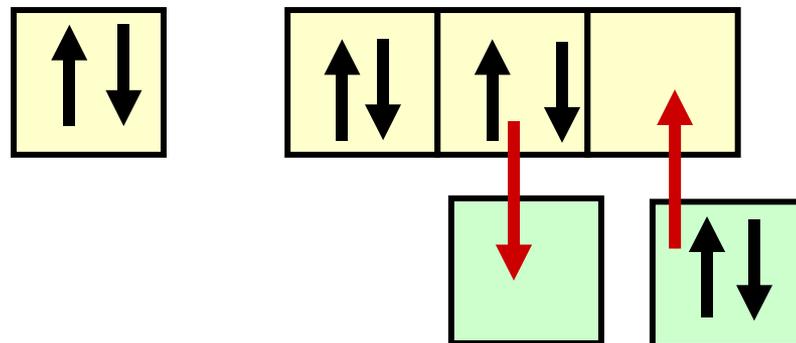
$$Q_o = 6 - 3 - 2 = +1$$

Dans toutes ces structures O porte 1 charge positive.

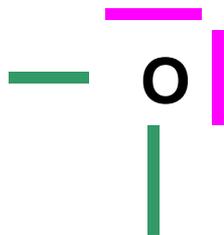
Etat fondamental



Etat excité



2 doublets libres - 2 liaisons

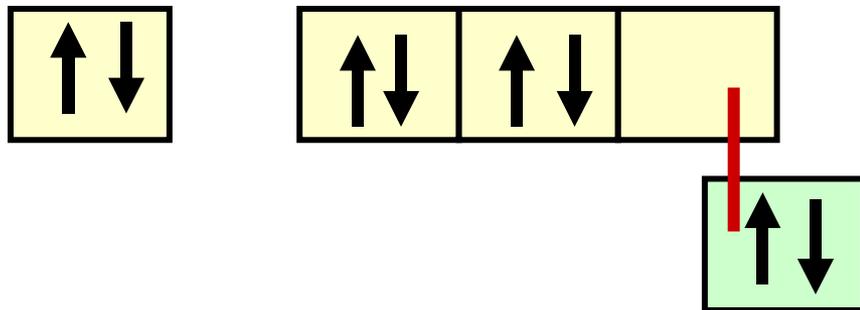


$$q = n - l - 2e$$

$$Q_o = 6 - 2 - 4 = 0$$

Dans toutes ces structures O ne porte pas de charges formelles.

Etat excité



3 doublets libres - 1 liaison



$$q = n - l - 2e$$

$$Q_o = 6 - 1 - 6 = -1$$

Dans cette structure O porte une charge formelle négative.

Cet exemple montre que le nombre de possibilités peut être très élevé, même pour un atome de la deuxième période.

Pour un atome d'une autre période ce nombre grandit encore.

Il ne s'agit en fait que de possibilités « théoriques » et dans la réalité, seules certaines sont fréquemment rencontrées.

Avec une certaine expérience et pour des molécules courantes, on sentira « instinctivement » les structures les plus probables.

Règle N°3 :

Les formes mésomères de plus haut poids statistique sont généralement celles présentant le moins possible de charges formelles.

Si on ne peut éviter la présence de charges formelles on cherchera à minimiser celles-ci.

Un atome ne portera que très rarement plusieurs charges formelles.

On cherchera à répartir ces charges formelles sur le plus grand nombre d'atomes possible.

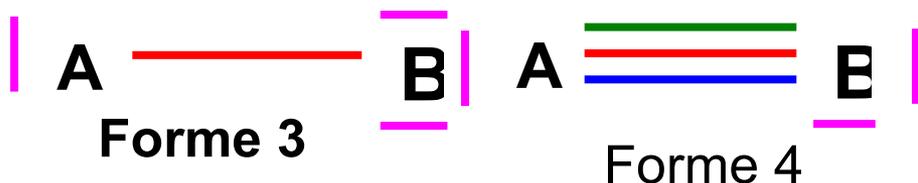
PAULI a énoncé une règle sensiblement équivalente en disant que les atomes cherchent à se rapprocher au maximum de la neutralité électrique.

On devra si possible respecter l'électronégativité des éléments concernés.

Une charge formelle négative sera si possible attribuée à l'élément le plus électronégatif.

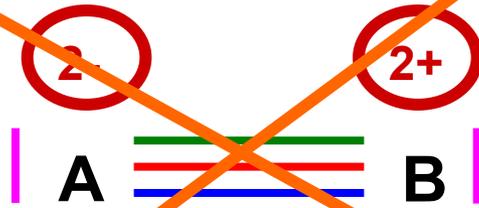
Une charge formelle positive sera si possible attribuée à l'élément le moins électronégatif.

Dans notre exemple, ce principe de « neutralité électrique » nous incite à penser que les deux formes non chargées auront un poids statistique nettement plus élevé que les trois formes chargées.



Formes non chargées à haut poids statistique

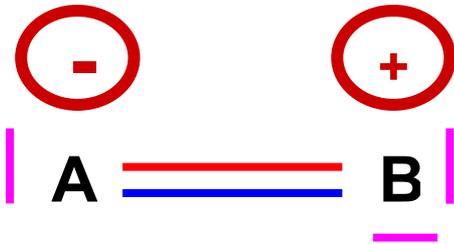
Parmi les trois formes chargées, la forme 1 qui comporte 4 charges au total est à exclure, son poids statistique sera extrêmement faible en raison de ce nombre de charges trop élevé.



Forme 1

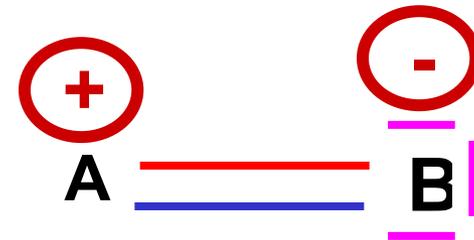
Poids statistique
extrêmement faible

Les formes 2 et 6 qui comportent deux charges auront un poids statistique assez faible. Selon l'électronégativité de A et B on privilégiera l'une ou l'autre.



Forme 2

Privilégiée si $X_A > X_B$



Forme 6

Privilégiée si $X_B > X_A$

Règle N°4

A charges égales, un plus grand nombre de liaison augmente le poids statistique.

A condition bien entendu de respecter le nombre maximal de liaison possible (règles 1 et 2)



La forme 4 à 3 liaisons doit avoir un poids statistique plus élevé que la forme 3 à 1 seule liaison.

L'utilisation d'états excités avec augmentation de la valence permet d'augmenter le nombre de liaisons et souvent d'obtenir une forme plus représentative.

Règle N° 5

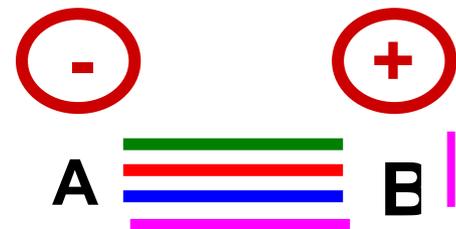
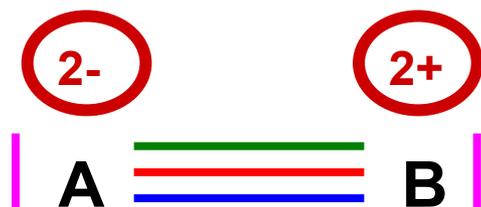
Quand cela est possible, la règle de l'octet doit être suivie pour la forme de plus haut poids statistique.

Cette règle n'a rien d'absolu et ne s'applique en fait qu'aux atomes de la seconde période.

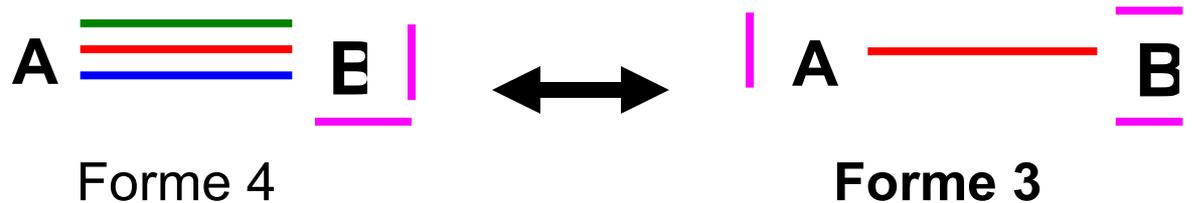
Même pour ceux-ci elle n'est pas toujours suivie.

Cette règle ne devient prioritaire que dans le cas où les deux atomes liés appartiennent à la deuxième période.

Dans notre exemples les formes qui suivent la règle de l'octet pour les deux atomes sont justement des formes très peu représentatives.



La molécule hypothétique AB que nous venons d'étudier peut donc être représentée à l'aide de deux formes mésomères principales non chargées.



La molécule réelle sera un « hybride » de ces deux formes principales.

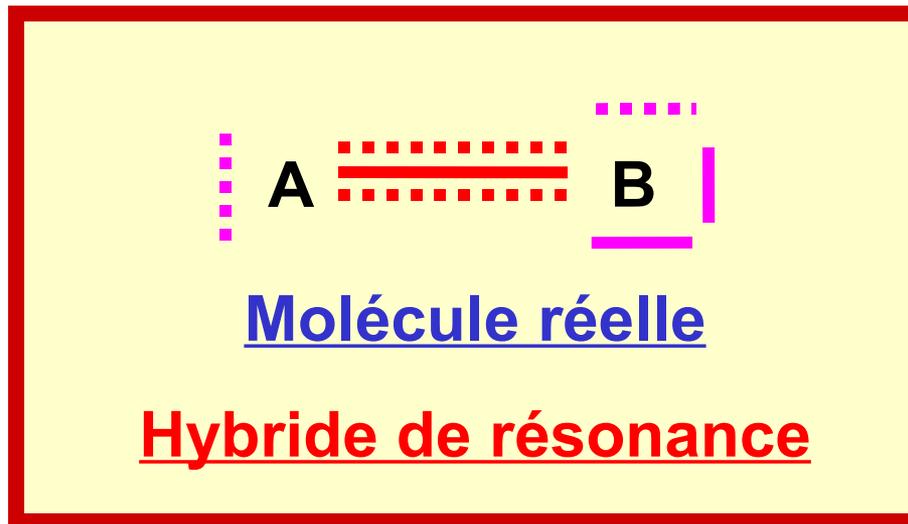
La liaison AB ne sera en réalité ni simple comme dans la forme 3, ni triple comme dans la forme 4.

On peut néanmoins supposer qu'elle sera plus proche d'une triple liaison que d'une double liaison car le poids statistique de la forme 4 est supérieur à celui de la forme 3.

Seule une étude expérimentale permettra de trancher définitivement la question.

Pour représenter la molécule réelle on va utiliser un symbolisme qui traduira notre ignorance de la localisation exacte des doublets électroniques.

Les doublets « délocalisés » seront représenté en pointillés.



On n'a tenu compte que des deux principales formes mésomères. Si on veut aussi tenir compte des deux formes chargées 2 et 6 on pourra faire éventuellement figurer des charges partielles en tenant compte des électronégativité de A et B.

En résumé :

Nous venons de voir qu'il était possible de construire la même molécule de plusieurs manières différentes.

Deux constructions différentes conduisent soit à deux formes totalement identiques, soit à des formes mésomères qui ne diffèrent entre elles que par la localisation de certains doublets électroniques.

Un simple déplacement de doublets permet le passage d'une forme à une autre.

L'utilisation de règles simples permet de choisir la forme mésomère de plus haut poids statistique et donc la plus représentative de la molécule réelle. Pour décrire plus finement la réalité on utilise une représentation symbolique qui tient compte des principales formes mésomères.

Il n'est donc pas obligatoire de se représenter physiquement la formation des liaisons par utilisation des schémas avec cases quantiques.

On peut trouver le schéma de Lewis « standard » de la molécule sans se préoccuper de la manière dont les liaisons se forment.

Des méthodes plus rapides seront donc utilisables.

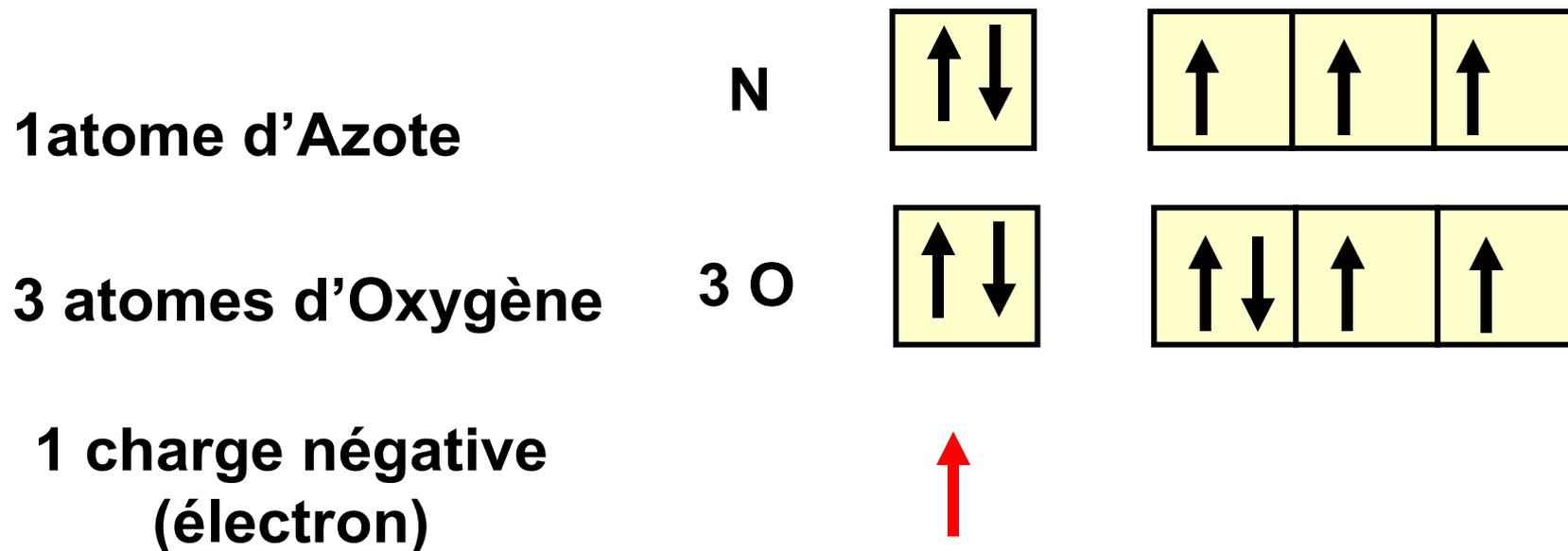
Nous illustrerons ces méthodes dans des exemples concrets.

Premier exemple

Ion Nitrate : NO_3^-

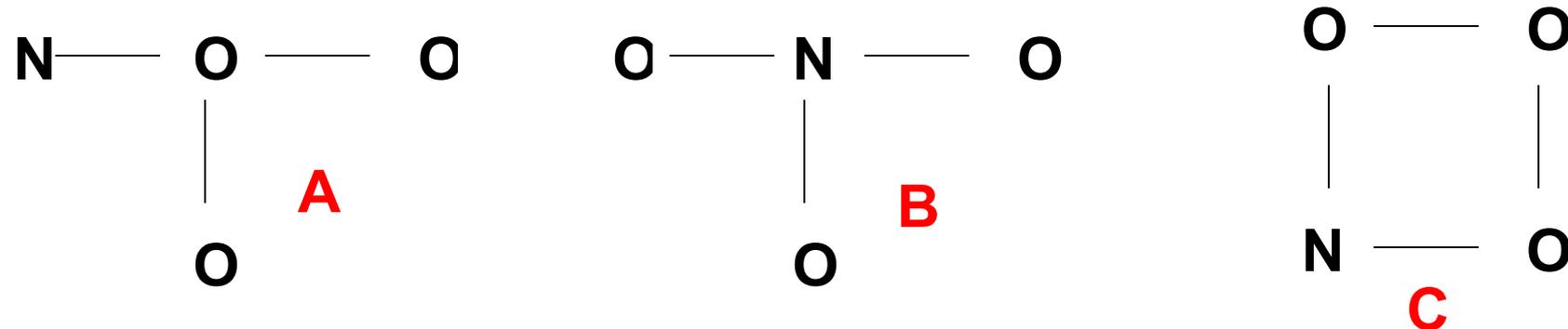
Nous avons ici affaire à un ion.

Le « matériel » de départ est le suivant :



Pour construire le schéma de Lewis il suffit d'unir ces divers matériaux de départ afin de « construire » la molécule.

Nous pouvons à priori envisager plusieurs « squelettes moléculaires » selon l'ordre d'enchaînement des atomes entre eux. Par exemple :



Le nombre de possibilités différentes étant énorme, il est nécessaire d'avoir des renseignements supplémentaires.

En général, si rien n'est précisé, les molécules sont supposées non cycliques. L'enchaînement C sera donc éliminé.

L'atome central auquel sont reliés tous les autres est généralement connu. Ici, c'est l'atome d'Azote. L'enchaînement A sera donc éliminé.

Le seul enchaînement B sera donc étudié en pratique.

Il faut ensuite « s'occuper » de l'électron supplémentaire correspondant à la charge de l'ion.

Nous verrons que cet électron peut être a priori attribué à n'importe quel atome de la molécule, mais puisque O est plus électronégatif que N, il est logique de le lui attribuer de préférence.

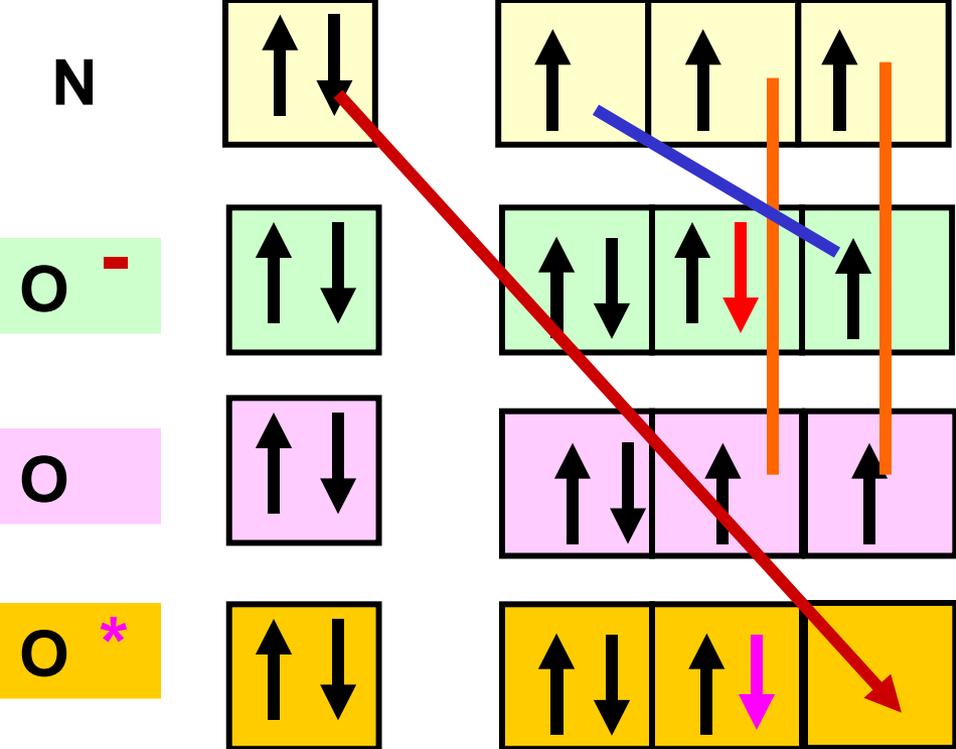
On s'arrange ensuite, en excitant les atomes, pour que le nombre d'électrons célibataires de l'atome central soit le même que le nombre total d'électrons célibataires de tous les atomes qui lui sont liés. Cela permet de faire facilement des liaisons de covalence normales.

On ajoute alors d'éventuelles liaisons datives.

On écrit le schéma de Lewis moléculaire « standard » au fur et à mesure en n'oubliant pas les doublets libres non utilisés.

On calcule et fait enfin figurer les éventuelles charges formelles.

On peut enfin essayer d'améliorer le poids statistique de la forme obtenue par déplacements judicieux de doublets électroniques.



1) Attribution de l'électron supplémentaire

2) Excitation pour diminuer le nombre d'électrons célibataires

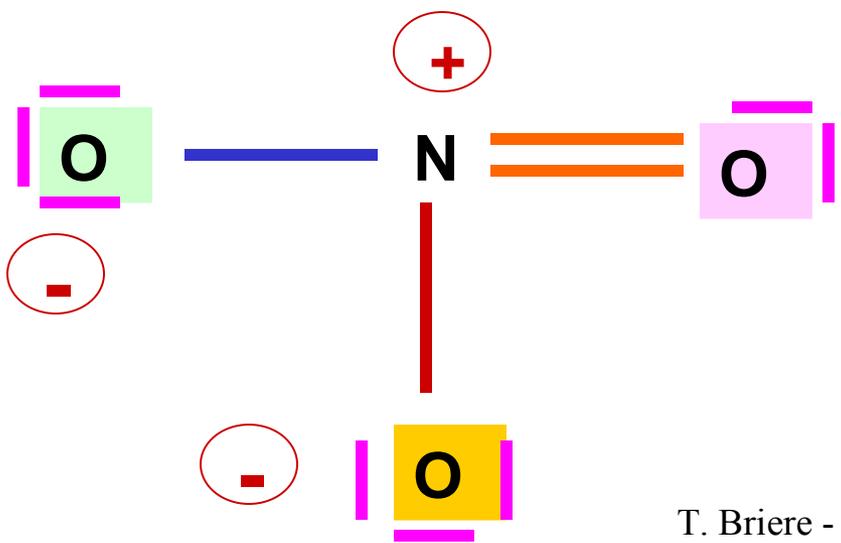
3) Calcul des charges formelles

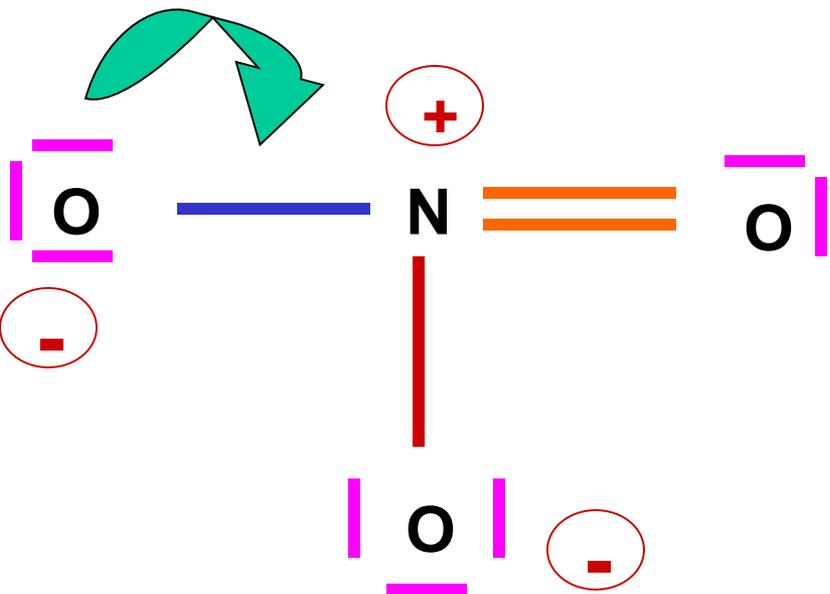
$$Q = n - l - 2e$$

$$Q_N = 5 - 4 - 0 = +1$$

$$Q_O = 6 - 2 - 4 = 0 \text{ (double liaison)}$$

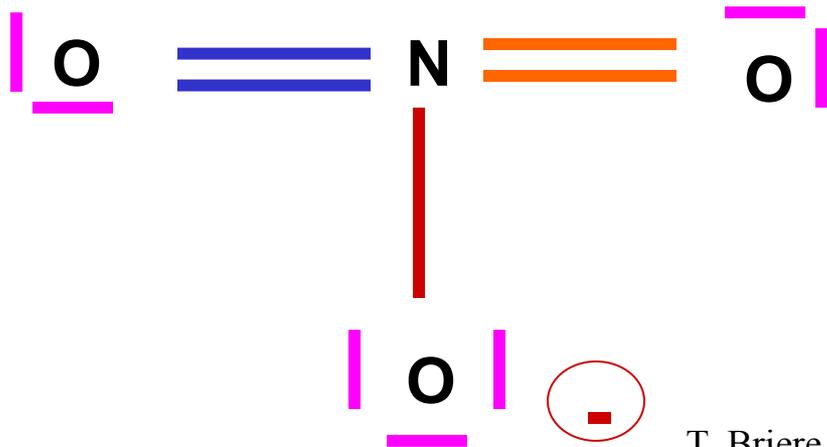
$$Q_O = 6 - 1 - 6 = -1 \text{ (simple liaison)}$$





Cette forme peut paraître peu représentative en raison du nombre de charges élevé.

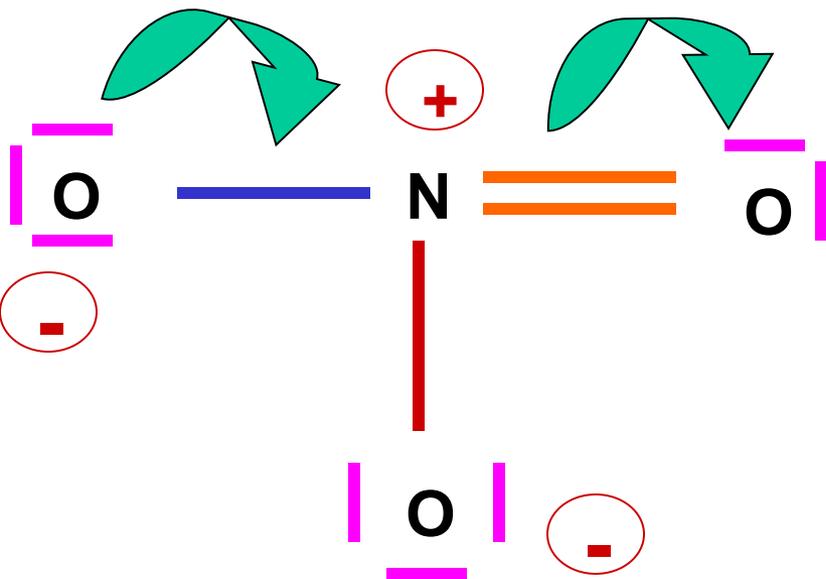
On peut essayer d'y remédier par recherche d'une nouvelle forme mésomère



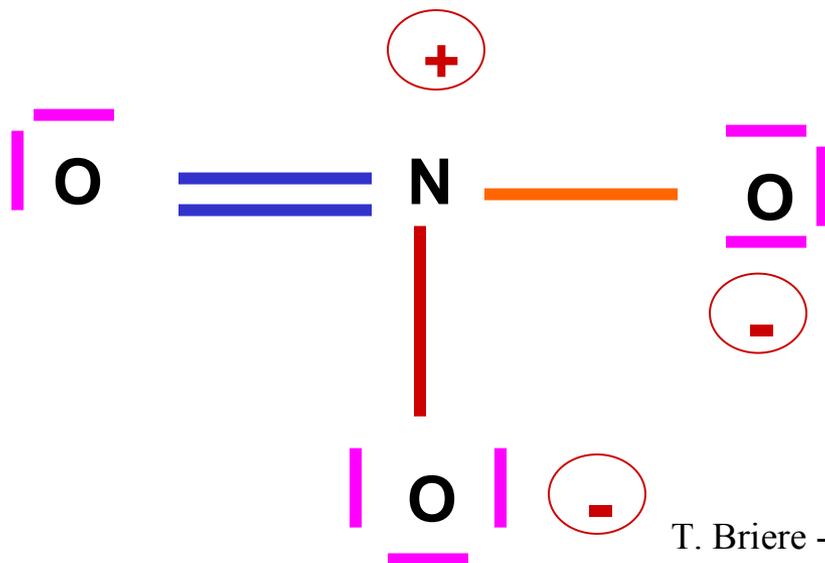
IMPOSSIBLE

5 liaisons pour N

(N ne peut faire que 4 liaisons au maximum)



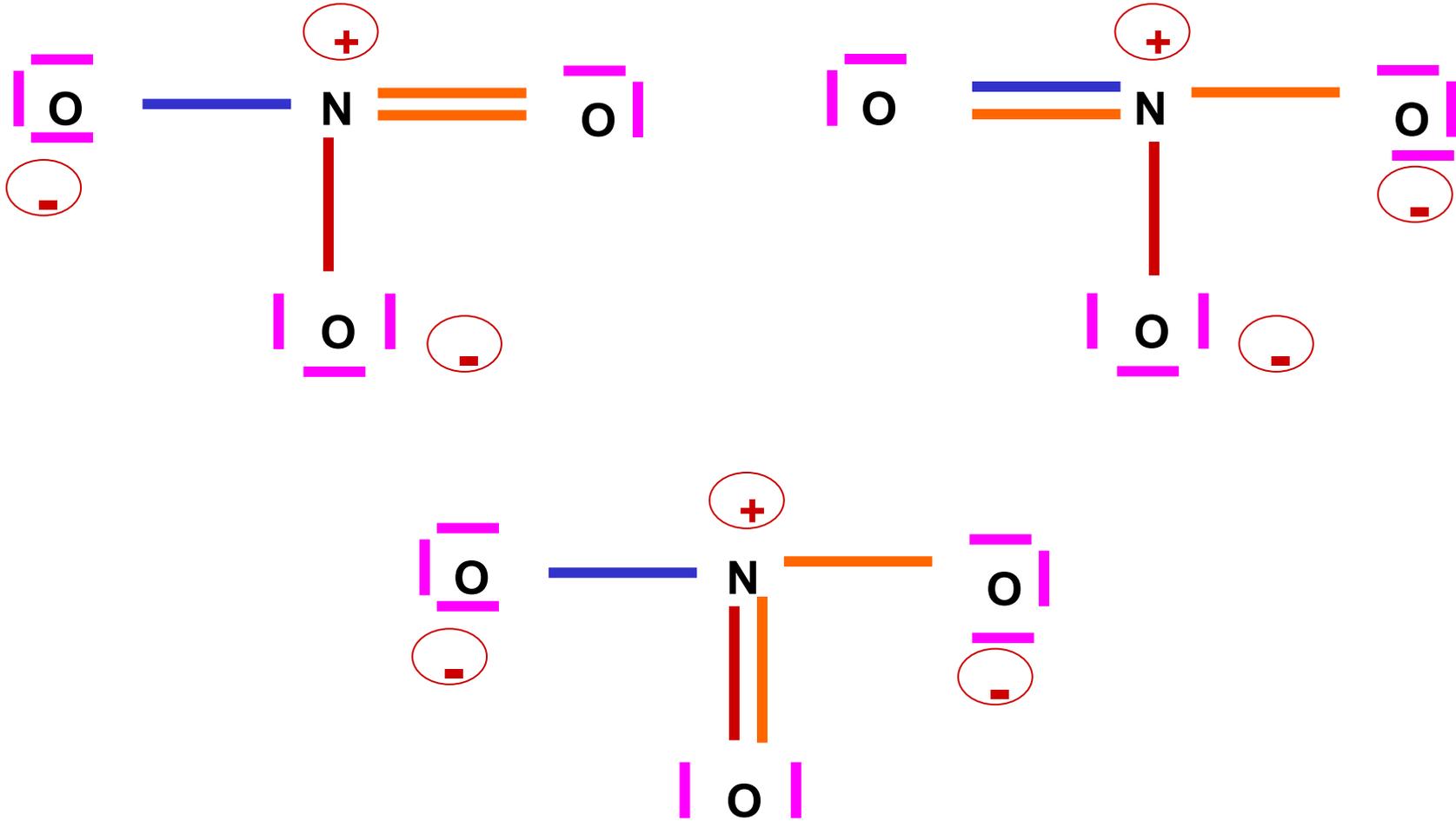
Remède : déplacement simultané de 2 doublets

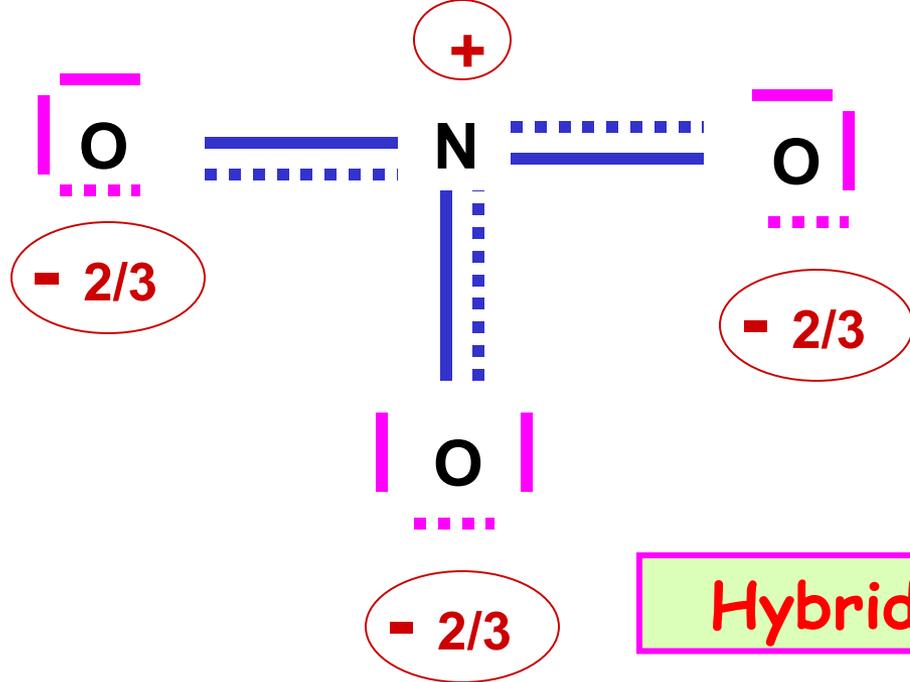


Finalemment identique à la précédente.

Les 2 O ont simplement échangés leurs rôles

Il existe en fait trois formes mésomères équivalentes en échangeant simplement le rôle des 3 atomes d'oxygènes.





- 3 O identiques
- 3 liaisons identiques

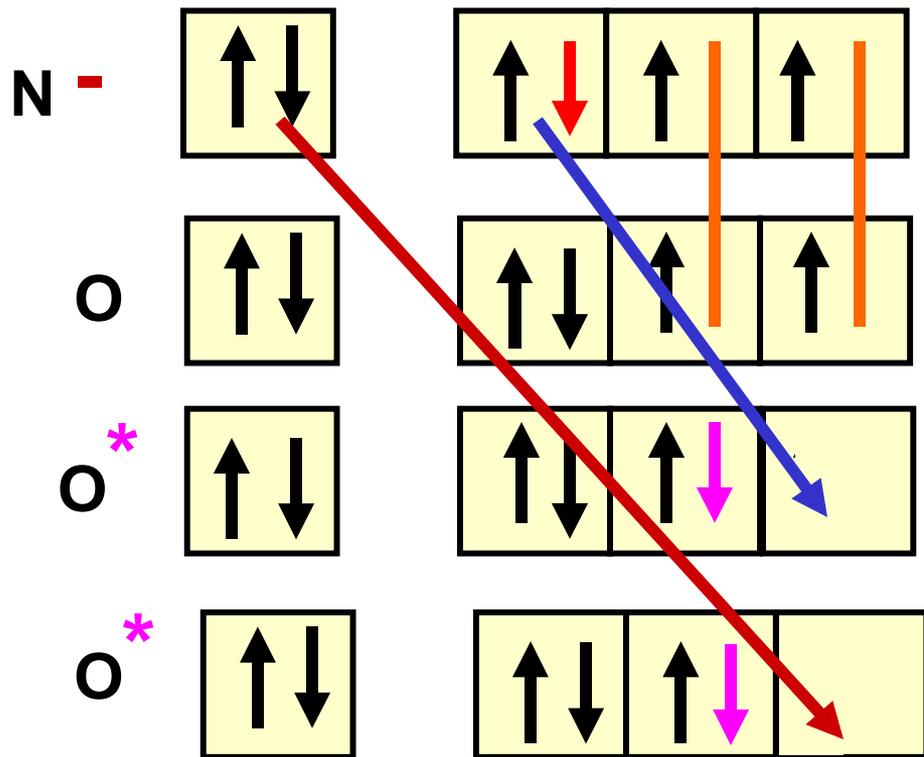
Hybride de résonance

Représentation symbolique de la molécule réelle

Doublets délocalisés

Charges fractionnaires :

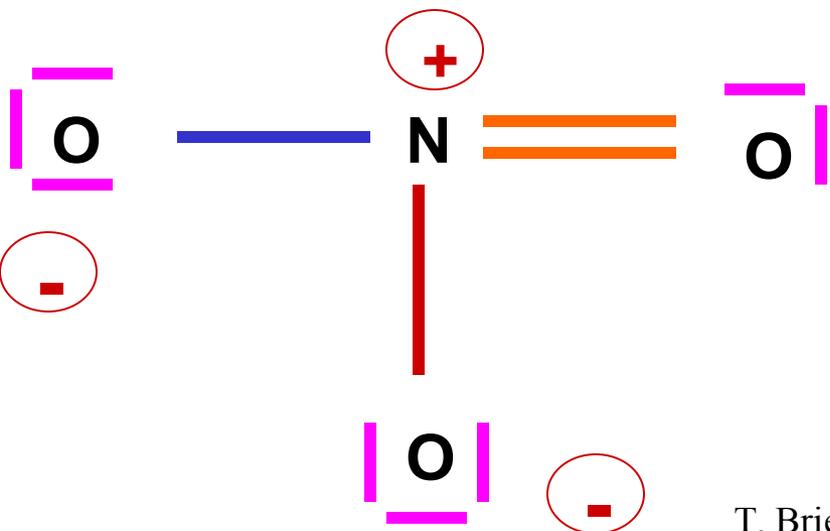
2 charge réparties sur trois atomes $\implies -2/3$



1) Attribution de l'électron supplémentaire à N

2) Excitations pour diminuer le nombre d'électrons célibataires

3) Attribution des charges formelles



Finalemnt IDENTIQUE à la précédente

Autre façon de procéder

Remarques :

La **somme** des charges formelles est toujours égale à la **charge** de l'ion.

L'attribution de la charge négative à un atome plutôt qu'à l'autre ne modifie rien.

Ici on a attribué une charge négative supplémentaire à N et celui-ci se retrouve néanmoins positif en dernier ressort.

La méthode de construction est donc peu importante et on pourra pratiquement faire ce que l'on voudra pour construire la molécule.

Ces remarques sont la base des techniques rapides d'obtention des schémas de Lewis moléculaires.

Méthode « rapide »

Elle consiste à établir le schémas de Lewis d'une forme mésomère « hypothétique » sans se soucier de sa représentativité (poids statistique) ou de sa possibilité d'existence réelle.

Cette forme hypothétique obtenue on procède ensuite à des déplacements de doublets pour établir la bonne structure.

Procédure à suivre :

1) On décompte tous les électrons de valence de l'atome central : soit n ce nombre.

2) La charge Q de l'édifice étudié est attribué arbitrairement à l'atome central et on ajoute (ou enlève) un nombre équivalent d'électron à celui-ci.

Le nombre d'électrons de celui-ci est donc :

$$N = n \pm Q$$

3) on suppose que les atomes « latéraux » forment uniquement des liaisons de covalence normale et n'utilisent donc que leurs électrons célibataires pour faire des liaisons.

Il formeront donc : une simple liaison s'ils possèdent 1 électron célibataire, une double liaison s'ils en possèdent deux et une triple liaison s'ils en possèdent 3.

On calcule le nombre de liaisons fait par l'atome central : soit L ce nombre.

4) Le nombre d'électrons utilisé par l'atome central est égal au nombre de liaisons effectuées puisque l'on suppose qu'il n'y a que des liaisons normales pour lesquelles chaque atome fournit un électron.

On peut donc calculer le nombre d'électron non utilisé par l'atome central par la différence $N - L$.

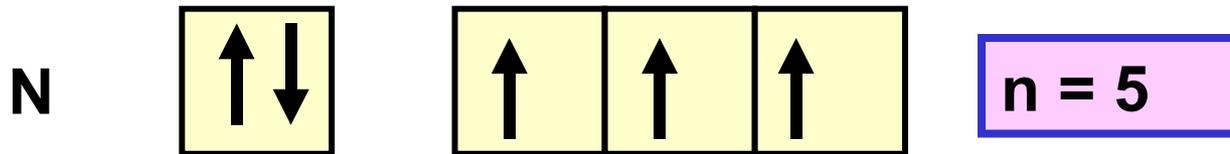
En divisant ce nombre par deux on obtient le nombre e de doublets libres restant sur l'atome central :

$$e = (N - L) / 2 = (n \pm Q - L) / 2$$

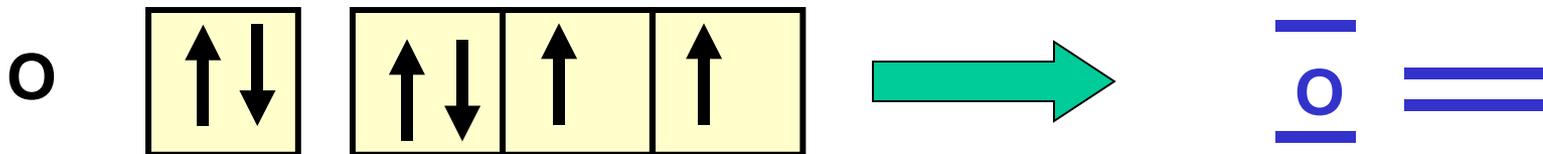
5) On peut alors écrire une première structure de Lewis hypothétique.

6) Il ne reste qu'à modifier si nécessaire cette structure par des déplacements électroniques judicieux pour obtenir une forme mésomère de haut poids statistique plus représentative de la réalité.

Application à NO_3^- :



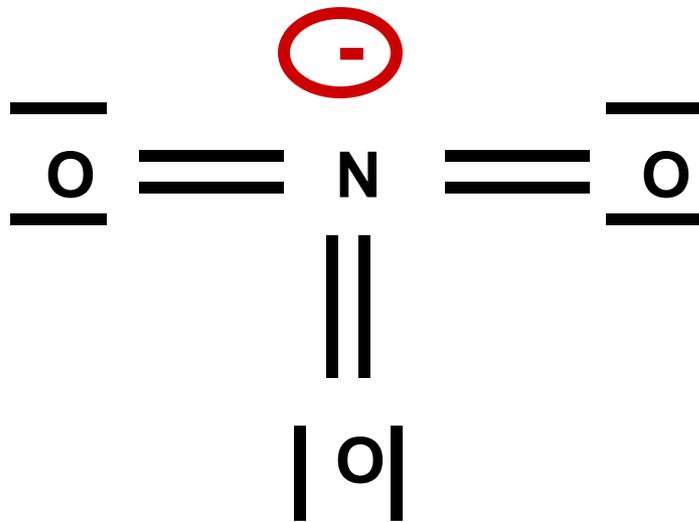
$Q = -1 \Rightarrow N = 5 + 1 = 6$ électrons



O possédant 2 électrons célibataires est supposé faire des doubles liaisons.

N forme donc un total de $L = 6$ liaisons avec les trois atomes d'oxygène

Puisque l'Azote possédait $N = 6$ électrons au départ il ne lui reste aucun électrons et $e = 0$

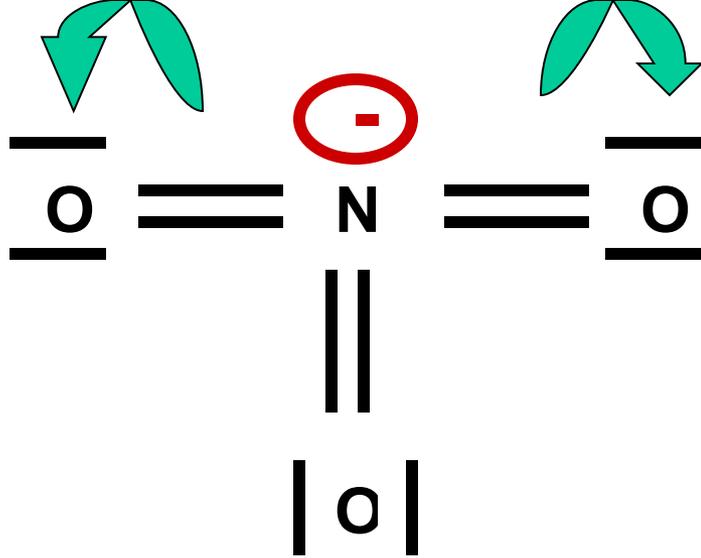


Il ne reste qu'à faire apparaître les charges formelles

$$q_N = 5 - 6 - 0 = -1$$

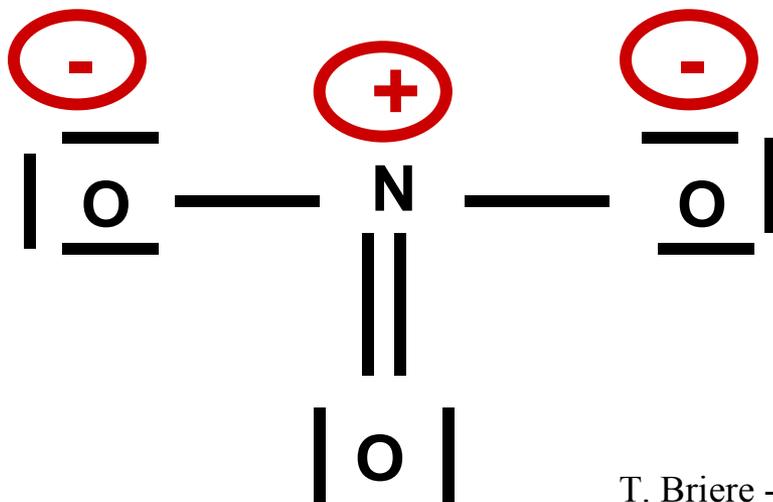
$$q_O = 6 - 2 - 4 = 0$$

Schéma de Lewis hypothétique



Impossible car dans ce schéma N élément de la deuxième période ferait 6 liaisons

Remède : enlever les deux liaisons excédentaires par déplacement de doublets



Forme de Lewis corrigée

Il existe une troisième technique encore plus rapide que celle-ci. On se contente de dénombrer tous les électrons des couches de valence des atomes concernés. On ajoute la charge pour un anion ou on enlève la charge pour un cation. On divise par deux le nombre obtenu, on obtient ainsi le nombre total de doublets. On répartit ensuite ces doublets entre liaisons et doublets libres pour obtenir le schéma de Lewis moléculaire.

Le problème avec cette technique est qu'elle n'est facilement utilisable qu'avec une longue pratique et une grande habitude qui seule peut guider dans l'attribution correcte des doublets. Cette technique est donc déconseillée aux débutants. Elle peut par contre constituer un bon moyen de vérification du résultat obtenu. Voyons ce qu'elle donnerait ici.

N : 5 électrons

3 O : 6 électrons * 3 = 18 électrons

1 Charge négative : 1 électron

Soit un total de 24 électrons soit 12 paires.

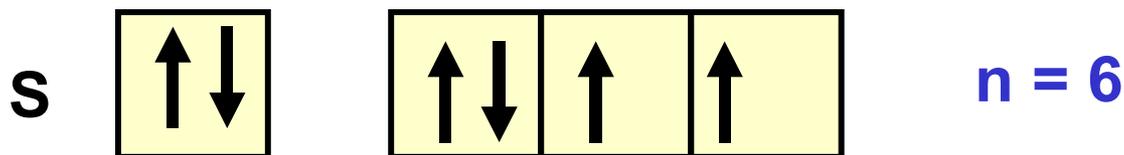
Le problème est alors de répartir ces paires entre les divers atomes...

La structure établie présente bien un total de 12 paires : 4 doublets de liaisons et 8 doublets libres.

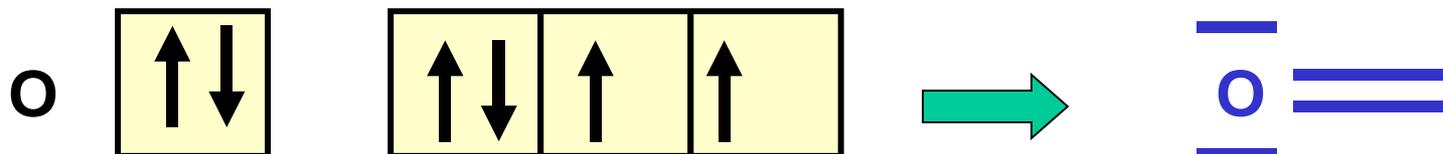
Deuxième exemple : ion Sulfate SO_4^{2-}

On va utiliser la méthode rapide pour trouver la structure de Lewis

On suppose : S est central - molécule non cyclique



2 charges négatives : $N = 6 + 2 = 8$

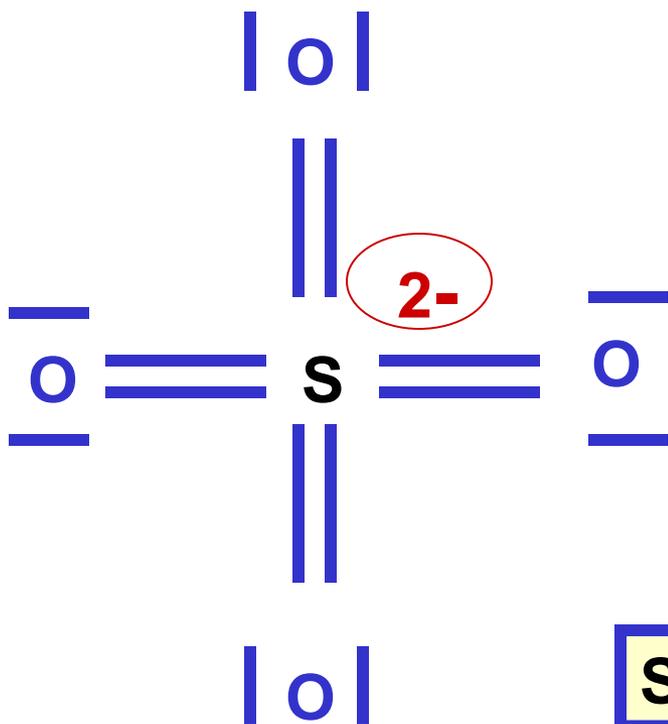


2 électrons célibataires = double liaison

S fera donc 4 doubles liaisons soit $L = 8$

Il restera donc $N - L = 8 - 8 = 0$ électron sur S

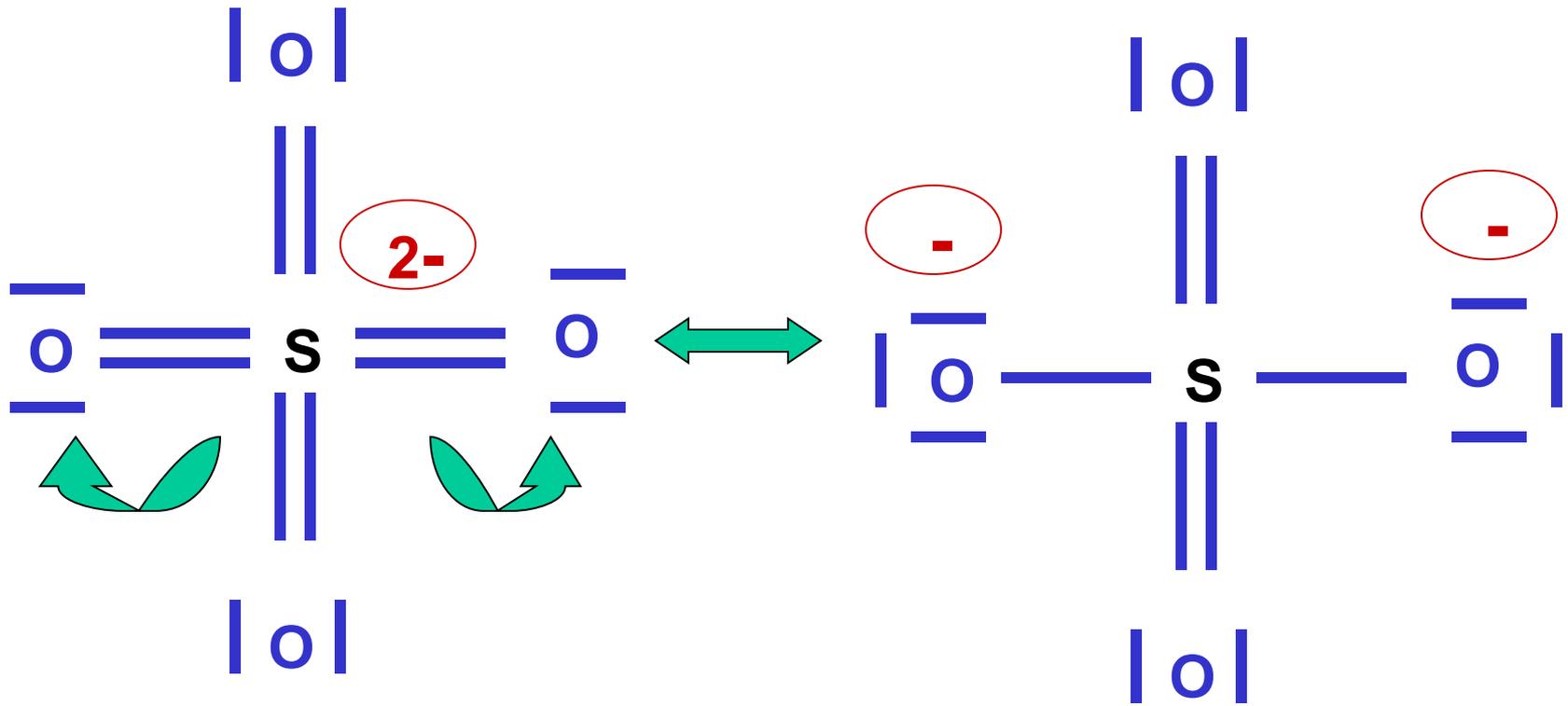
Il n'y a donc pas de doublets libres sur S ($e = 0$).



$$q_s = 6 - 8 - 0 = -2$$

$$q_o = 6 - 2 - 4 = 0$$

Schéma de Lewis hypothétique



Défauts :

- 2 charges sur S

- électronégativité non respectée $X_O > X_S$

Remède : déplacer les doublets vers O

Schéma de Lewis corrigé

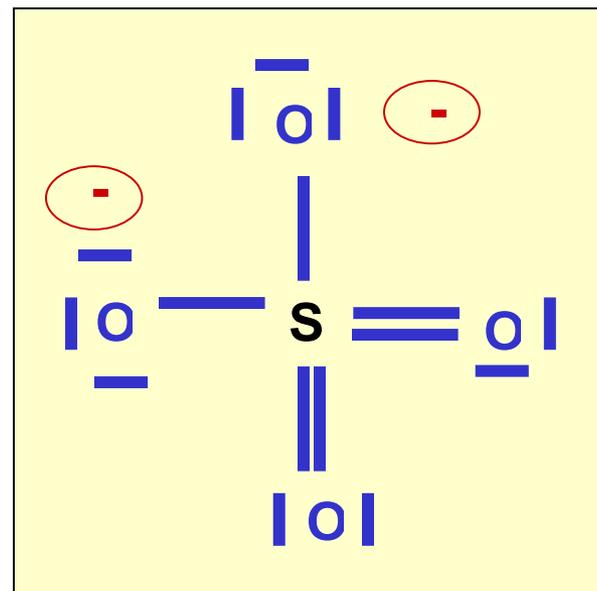
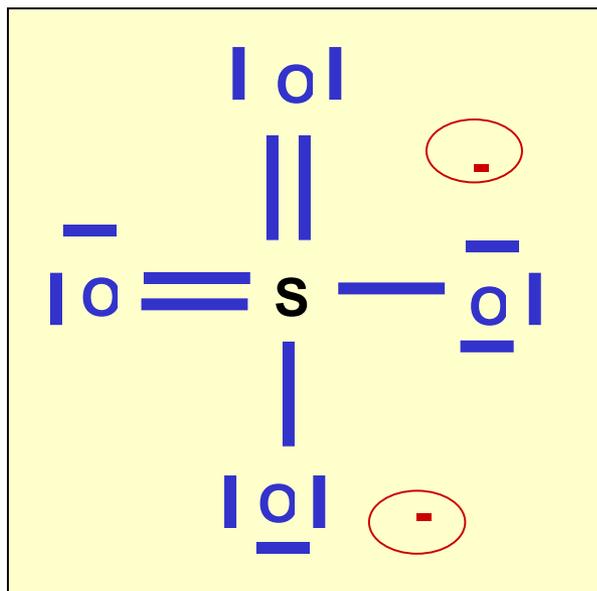
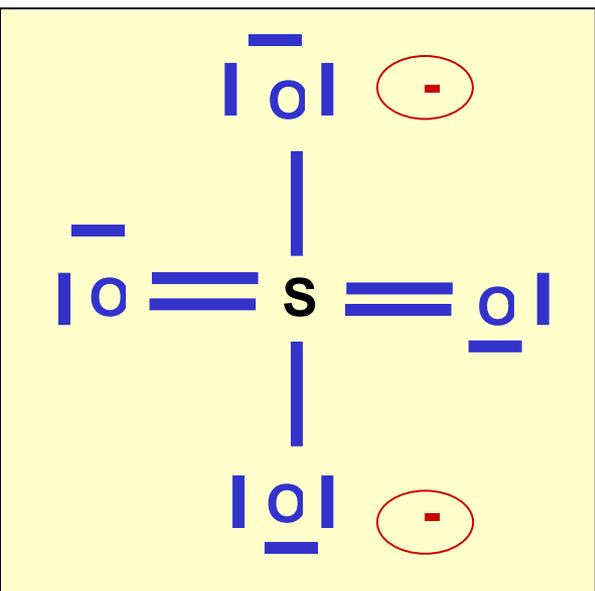
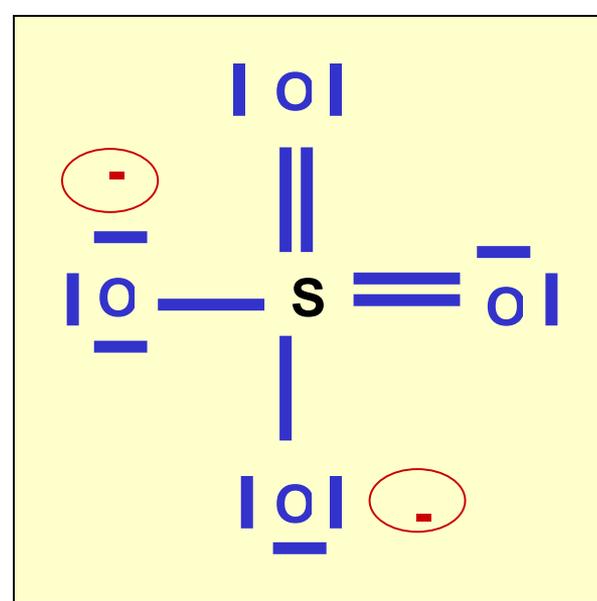
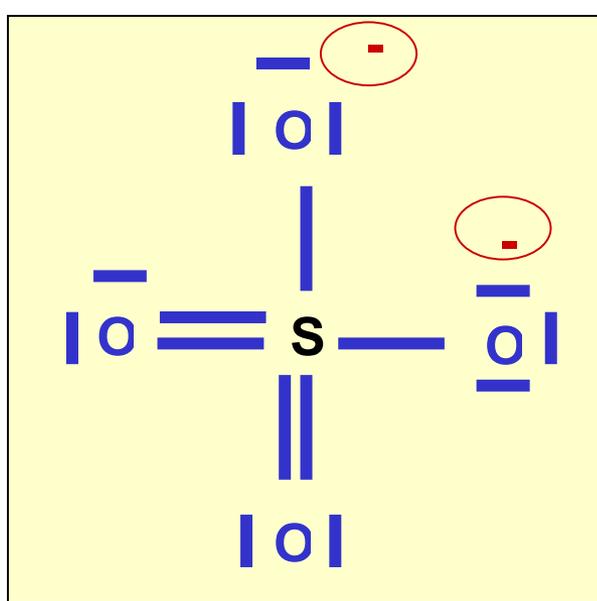
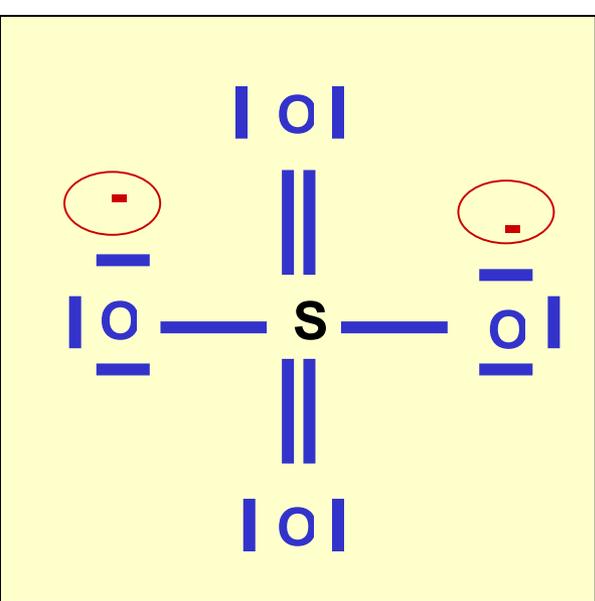
La forme corrigée correspond à un haut poids statistique et sera une des formes mésomères principales.

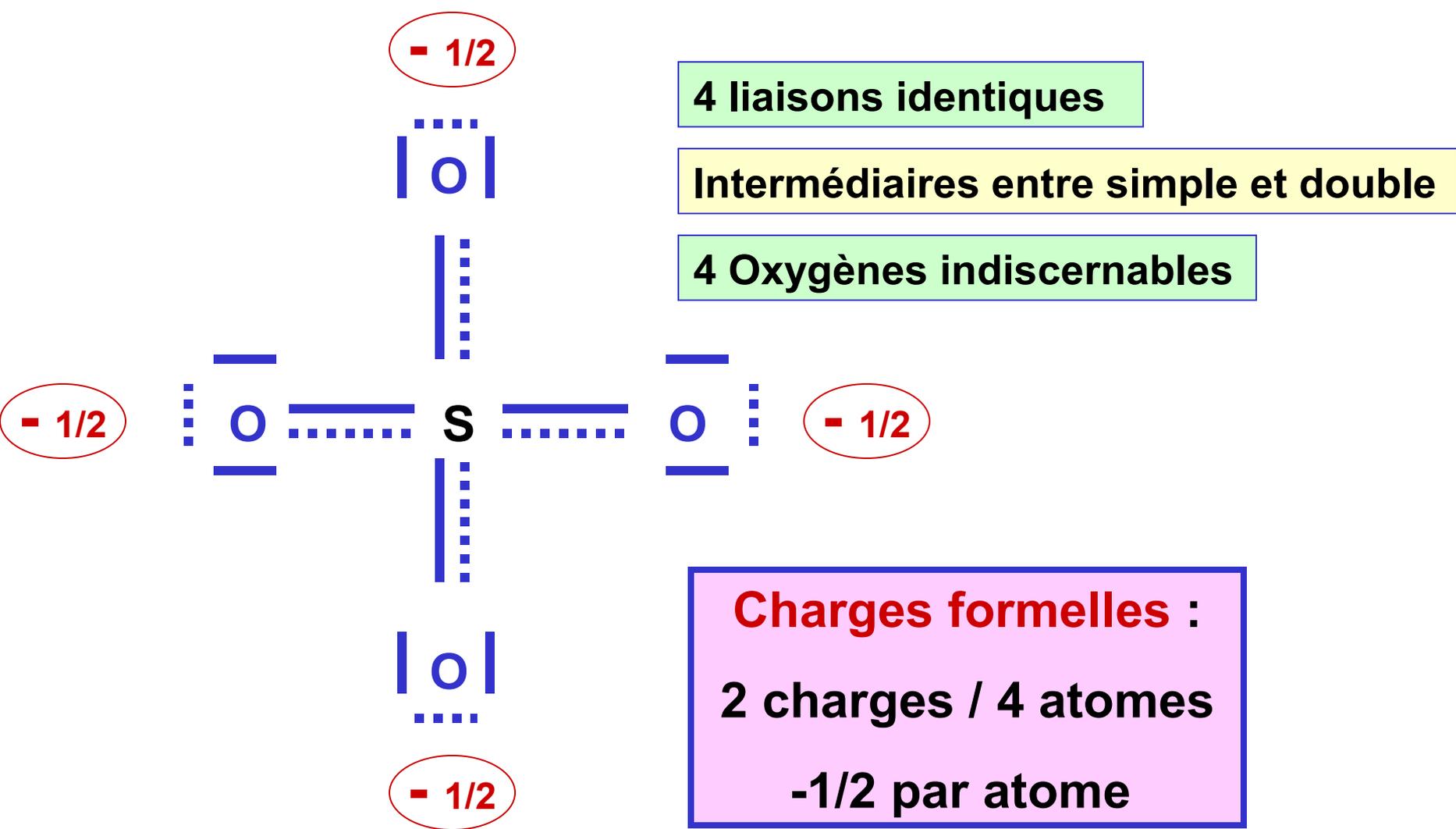
Il existe en fait plusieurs formes équivalentes à celle-ci.

Il suffit pour les obtenir de « déplacer » les doubles liaisons, et les charges formelles.

Cela revient à échanger le rôle des atomes d'oxygène qui sont en réalité totalement indiscernables les uns des autres et doivent donc jouer un rôle totalement équivalent.

Il existe ainsi plusieurs formes différentes mais totalement équivalentes à cette structure de Lewis moléculaire.

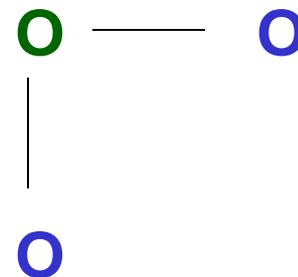




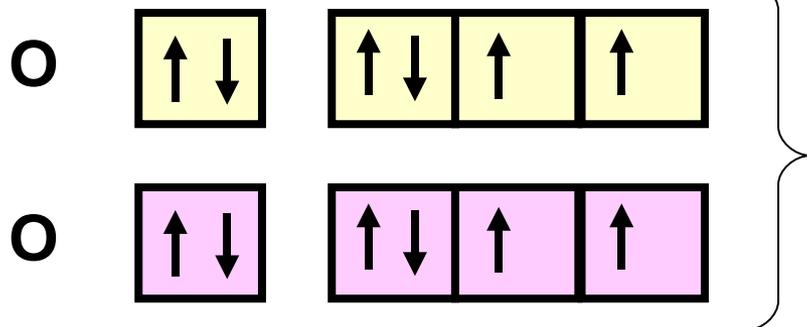
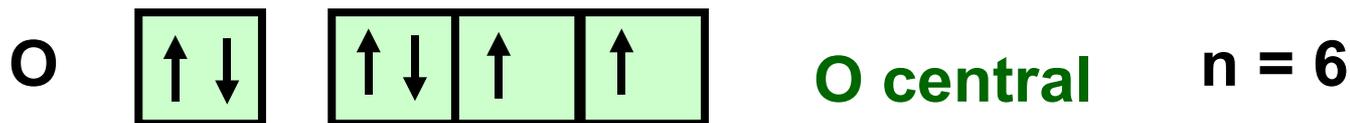
Représentation symbolique de la molécule réelle

Hybride de résonance

Troisième exemple : L'Ozone O_3

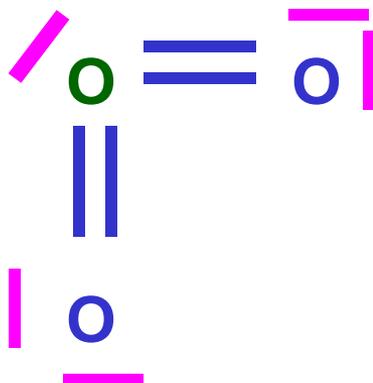


On suppose la molécule non cyclique.



O latéral = doubles liaisons

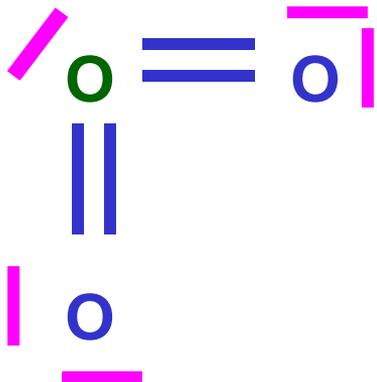
4 liaisons : $L = 4$



O central utilise 4 électrons, il lui en reste donc 2 soit un doublet libre

$$e = (N - L) / 2 = 1$$

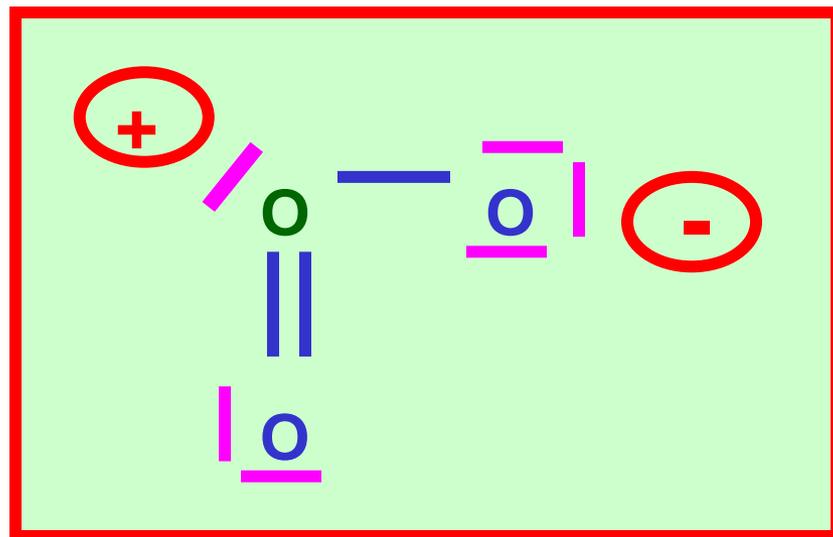
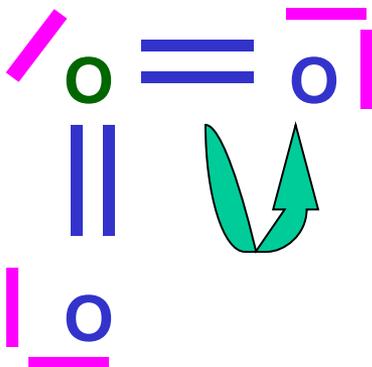
$$Q_o = 6 - 4 - 2 = 0$$



Pas de charges formelles
(6 électrons par Oxygène)

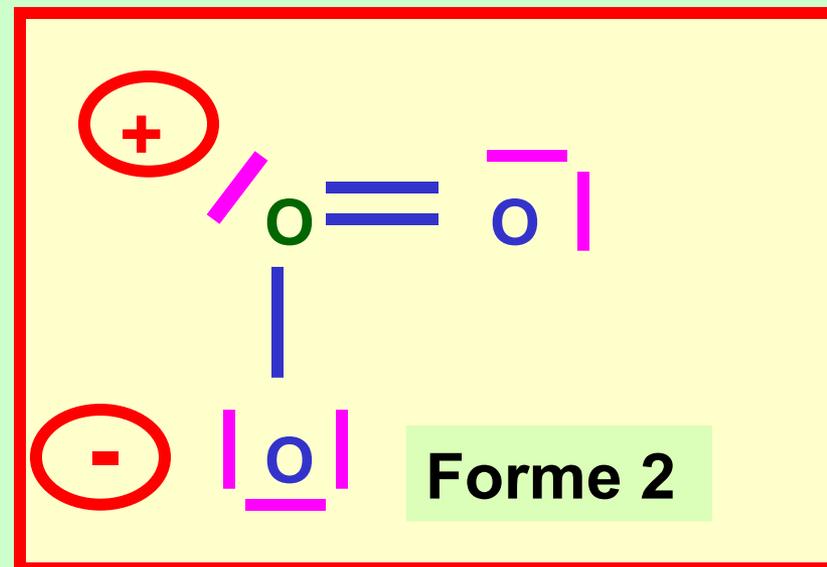
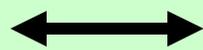
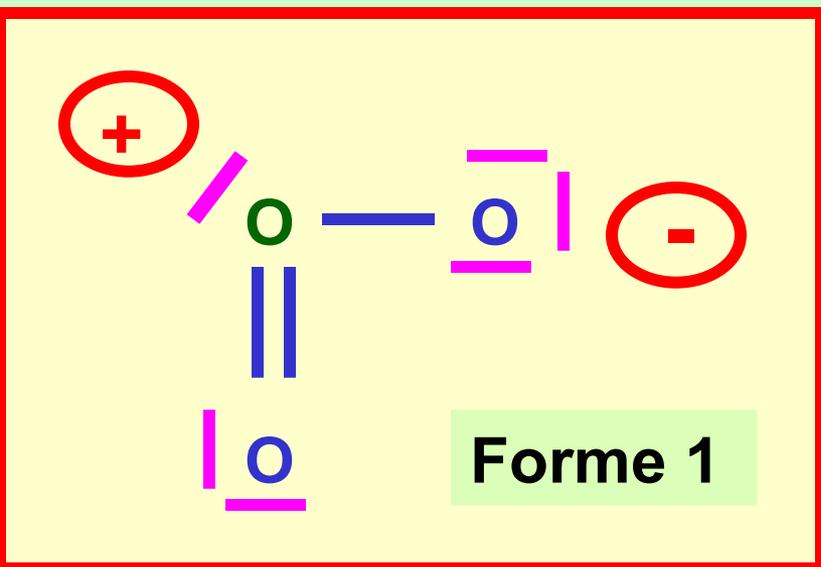
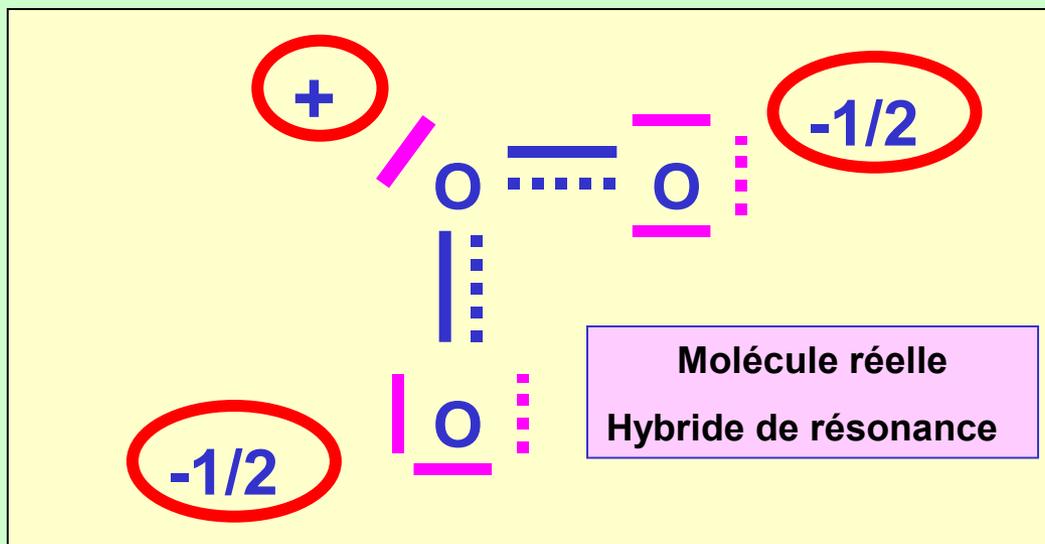
ATTENTION : O ayant gardé un doublet libre ne peut faire que 3 liaisons. Cette structure est donc **IMPOSSIBLE** !

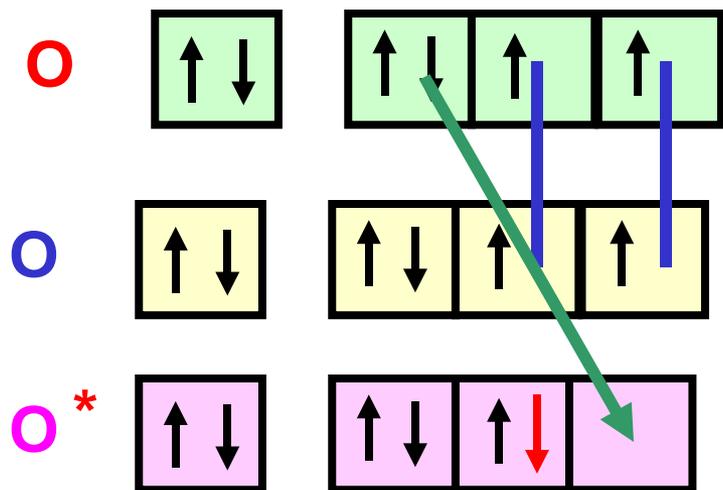
Remède : supprimer 1 liaison



Il existe deux formes
mésomères totalement
équivalentes.

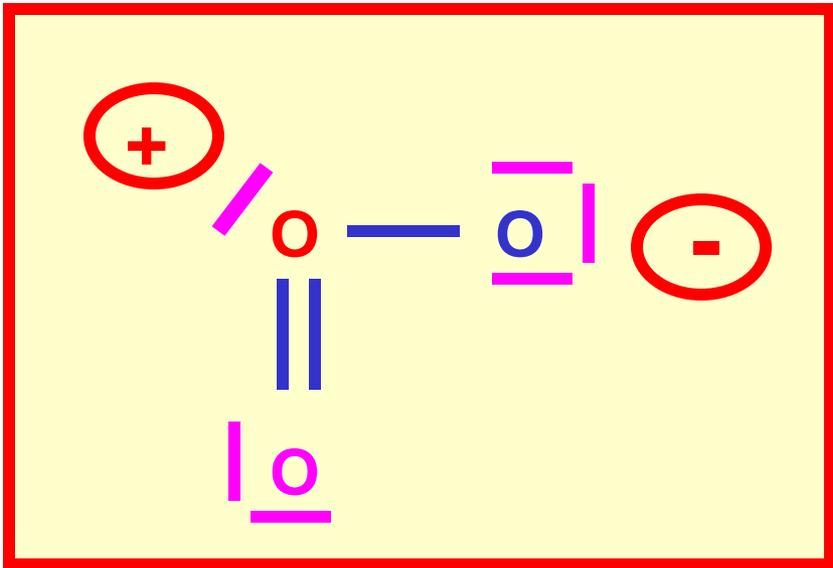
La molécule réelle étant
un hybride de résonance
intermédiaire entre ces
deux formes limites





Construction du Schéma de Lewis
« cases quantiques »

Excitation pour diminuer le nombre d'électrons célibataires



Pour finir, nous allons examiner quelques applications pratiques des structures de Lewis moléculaires que nous venons d'apprendre à construire.

Les applications sont très nombreuses.

On rencontrera les schémas de Lewis moléculaires dans tous les domaines de la chimie.

Il est donc très important de bien maîtriser ces schémas.

Détermination des nombres d'oxydation des atomes :

La connaissance du schéma de Lewis moléculaire permet de déterminer facilement le nombre d'oxydation d'un atome dans une structure complexe. Les règles habituellement utilisées pour cette détermination (voir cours sur 'oxydoréduction') dérivent d'ailleurs directement du modèle de Lewis.

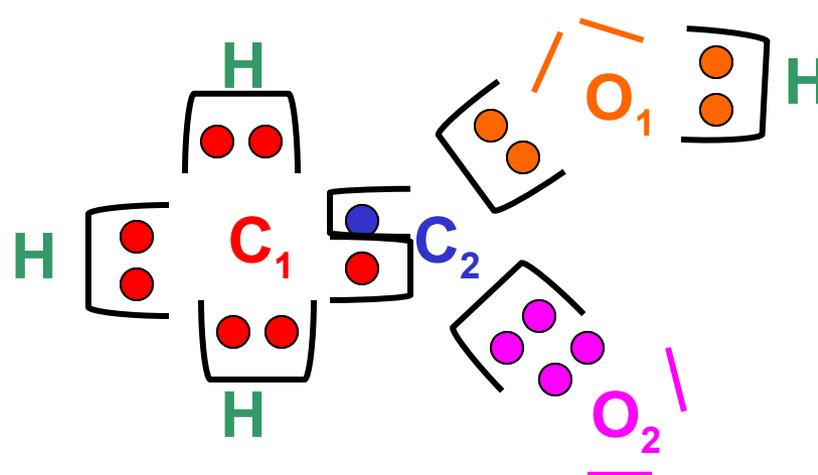
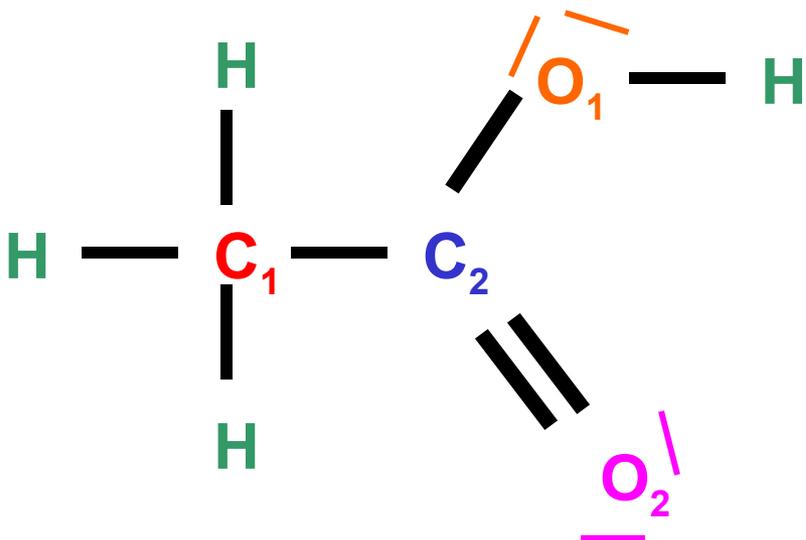
Démarche à suivre :

- 1) écrire la structure de Lewis
- 2) Remplacer chaque liaison par deux électrons
- 3) Attribuer les électrons de liaison à l'atome le plus électronégatif
- 4) Si les deux atomes sont identiques partager équitablement les électrons de liaison
- 5) Compter les électrons de chaque atome dans la molécule étudiée (soit N_m) et le comparer au nombre d'électron de l'atome isolé (soit N_a).
- 6) Le nombre d'oxydation est tout simplement égal à $N_a - N_m$

Exemple d'application

Acide acétique : CH_3COOH

Le schéma de Lewis de cette molécule est bien connu.



$$X_{\text{C}} > X_{\text{H}}$$

$$X_{\text{O}} > X_{\text{C}}$$

$$X_{\text{O}} > X_{\text{H}}$$

$$X_{\text{C}} = X_{\text{C}}$$

$$\text{C}_1 : \text{n.o} = 4 - 7 = -3$$

$$\text{C}_2 : \text{n.o} = 4 - 1 = +3$$

$$\text{O}_1 : \text{n.o} = 6 - 8 = -2$$

$$\text{O}_2 : \text{n.o} = 6 - 8 = -2$$

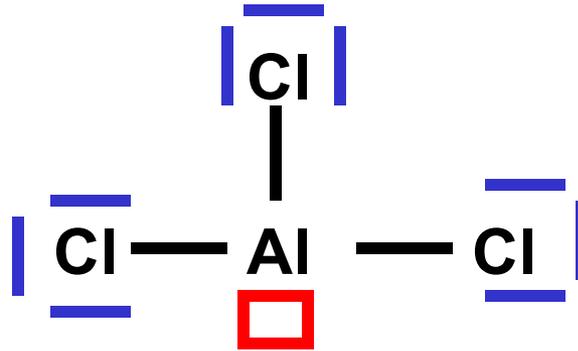
$$\text{H} : \text{n.o} = 1 - 0 = +1$$

Quelques molécules types :

Acide de Lewis :

Toute molécule possédant une case quantique vide sera appelée acide de Lewis

Exemple : AlCl_3

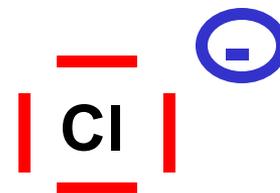
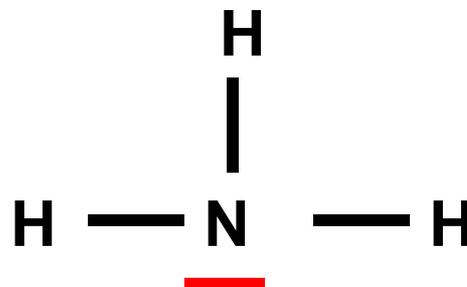


Les acides de Lewis seront **avides d'électrons** (pour compléter leur couche de valence) on dira que ce sont des **électrophyles**.

Bases de Lewis :

Toute molécule possédant un doublet libre sera appelée base de Lewis

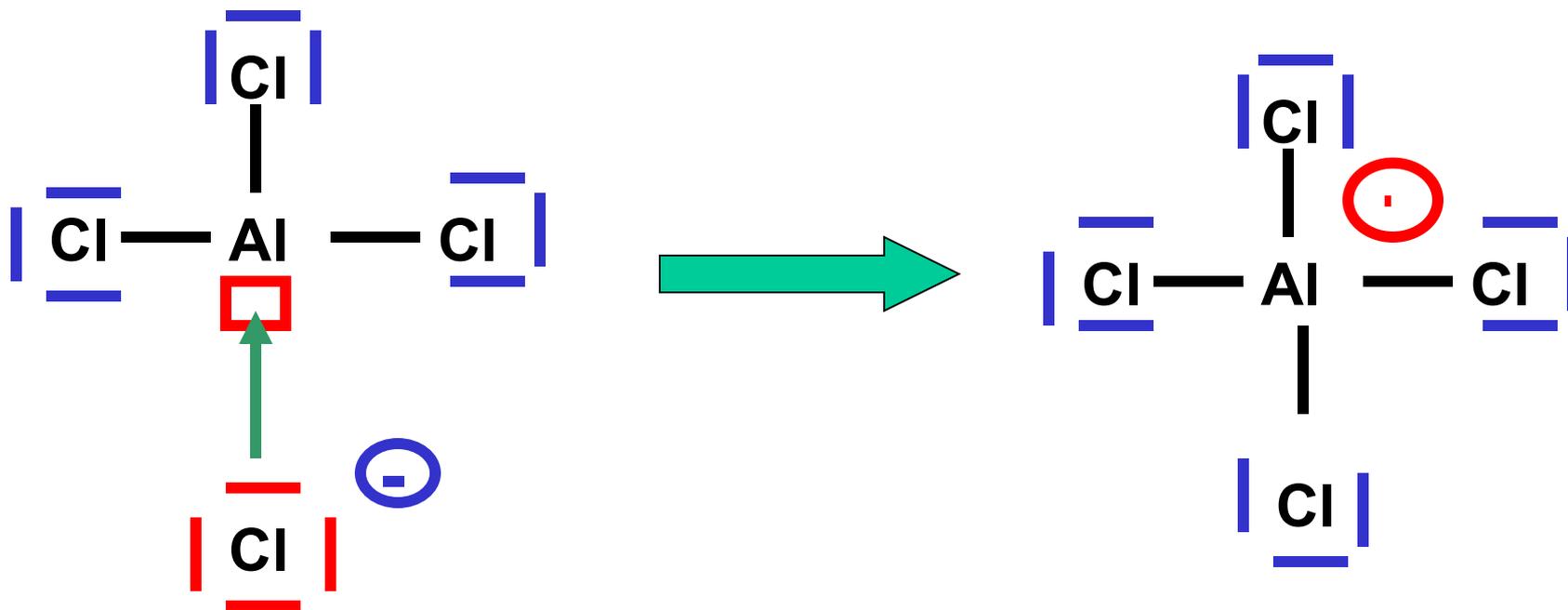
Exemples : NH_3 ou Cl^-



Les bases de Lewis seront au contraire des **nucléophyles** en raison de leur **affinité** pour les **charges positives** (noyaux).

Les bases de Lewis feront facilement des liaisons de coordination avec les acides de Lewis.

Ce type de réactions expliquera non seulement les réactions acido-basiques classiques mais aussi la formation des complexes.

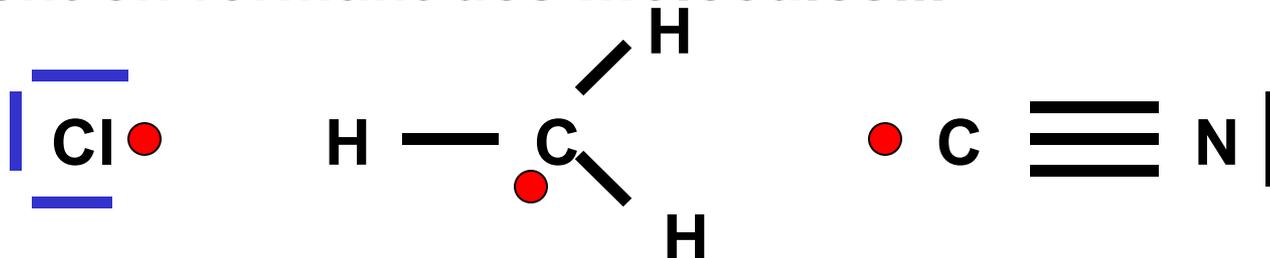


Radicaux : On appellera radicaux toutes les molécules qui possèdent un nombre impair d'électron sur leurs couches de valence.

Ce type de molécules n'est normalement pas prévu par la théorie de Lewis (qui ne considère que des doublets d'électrons) et ce sont généralement des composés instables et très réactifs.

L'électron célibataire est symbolisé par un point.

Notons que les atomes isolés sont dans leur très grande majorité des radicaux. Ils sont donc instables et se stabilisent en formant des molécules...



Rupture des liaisons de covalence :

La liaison entre deux atomes peut être rompue sous l'action de la chaleur ou celle de radiations lumineuses.

On observe deux processus différents :

Rupture homolythique : Chaque atome prend un des électrons du doublet de liaison. Ce processus photochimique est l'inverse de celui de la formation des liaisons de covalence normale. Les produits obtenus sont des radicaux.



Rupture hétérolythique : Un atome prend le doublet de liaison, et l'autre se retrouve avec une case vide. Ce processus thermique est l'inverse de celui de la formation des liaisons de coordination. Les produits obtenus sont des ions.



Conclusion :

Ce modèle très simple ne permet pas d'expliquer toutes les propriétés moléculaires, il est beaucoup trop "simpliste" pour cela. Un modèle beaucoup plus complexe appelé modèle quantique a été développé qui rend mieux compte de la réalité moléculaire. Nous étudierons les principes de base de ce modèle quantique un peu plus tard. Le modèle quantique est toutefois mathématiquement très complexe et son utilisation courante est de ce fait très difficile. Le modèle de Lewis est donc toujours (et sans doute pour longtemps encore) très utilisé par les chimistes du monde entier et compris par tous. Il constitue un langage commun et permet une description simple de beaucoup de faits chimiques. Il est donc indispensable de bien le maîtriser.