

Chapitre III : Théories de Lewis et VSEPR (ou Gillespie)

Plan :

II- MESOMERIE : DELOCALISATION DES DOUBLETS D'ELECTRONS.....	3
1- Exemples d'écriture de formes mésomères	3
<i>a- Anion carbonate</i> CO_3^{2-}	3
<i>b- Anion nitrate</i> NO_3^-	4
<i>c- Ion phosphate</i> PO_4^{3-}	5
<i>d- Trioxyde de soufre</i> SO_3	6
<i>d- Benzène</i> C_6H_6	7
2- Règles d'écriture des structures résonantes (formules limites)	9
3- Sélection des formes mésomères importantes	9
4- Applications de la mésomérie : <i>prévisions de certaines propriétés physico-chimiques</i>	10
<i>a- Prédiction de la polarité du DMSO (ou diméthylsulfoxyde) et du DMF (diméthylformamide).....</i>	<i>10</i>
<i>b- Electrophilie ou nucléophilie.....</i>	<i>10</i>
<i>c- Stabilité d'intermédiaires de réaction.....</i>	<i>10</i>

Chapitre III :

Théories de Lewis et VSEPR (ou Gillespie)

On est parfois amené à écrire *plusieurs schémas de Lewis* ou *formes mésomères* pour décrire une même molécule ou ion. On rend ainsi compte que certaines liaisons sont de même nature. Ces propriétés physiques sont établies expérimentalement à partir d'études spectroscopiques (IR ou RMN) ou analyse aux rayons X.

Le but de l'écriture de ces différentes *formes mésomères* est alors de montrer que certaines liaisons ont les mêmes caractéristiques physiques à savoir :

- *même valeur d'énergie de liaison*,
- *même valeur de distance inter-atomique*,
- *même valeur d'angle valenciel*....

On ne « *délocalise* » que des doublets d'électrons *non-liants* et π (assurant une liaison multiple) lors de l'écriture des différentes formes mésomères.

L'ensemble des *formes mésomères* permet également d'interpréter :

- certaines *propriétés physiques* : existence de *moment dipolaire électrostatique permanent*
- ou *chimique* :
 - site *électrophile/nucléophile*
 - ou la *stabilité* de certaines espèces ioniques : *intermédiaire de réaction* de type carbocations ou carbanions en chimie organique ou radicalaire (carboradical) dans l'écriture en chimie organique de mécanisme réactionnel.

Ces schémas de Lewis sont alors dits *limites*. On parle de *formes mésomères limites*. C'est l'ensemble des *formes mésomères* ou *hybride de résonance* qui représente alors l'espèce chimique.

Entre ces *formes mésomères limites* existe un *lien de résonance* symbolisé par la flèche à double sens suivante. Le symbole utilisé pour des *formes mésomères* est le suivant :



Ces *formes mésomères* peuvent avoir des poids éventuellement différents dans la représentation de cette molécule.

Certaines *formes mésomères* sont plus probables que d'autres dans la représentation de la molécule ou de l'ion (voir paragraphe : sélection des formes mésomères les plus probables). Seules les *formes mésomères* les plus probables sont à représenter. Cependant, des *formes mésomères* moins probables permettent de rendre compte de certaines propriétés physico-chimiques citées précédemment.

L'écriture des *formes mésomères* doit respecter :

- La règle du *duet* pour l'hydrogène ;
- Et de l'*octet* pour les éléments de la seconde période ;

A noter que les éléments de la 3^{ème} période et périodes suivantes peuvent être *hypervalents* (plus de 4 doublets autour de certains atomes de ces périodes).

Des éléments métalliques peuvent présenter un déficit de doublets d'électrons par rapport à l'octet et donc des *lacunes électroniques*.

Les **charges apparentes** doivent être évitées, si possible, et être en accord avec l'électronégativité. L'élément le plus électronégatif porte si possible une charge négative, le moins électronégatif une charge positive, la règle de l'octet étant cependant prioritaire.

II- Mésonérie : Délocalisation des doublets d'électrons

1- Exemples d'écriture de formes mésomères

a- Anion carbonate CO_3^{2-}

Les ions carbonates sont présents dans le **calcaire**, sous forme carbonate de calcium ou de magnésium, CaCO_3 ou MgCO_3 .

Pour l'anion carbonate CO_3^{2-} , on constate expérimentalement (diffraction aux rayons X, spectroscopie IR) que :

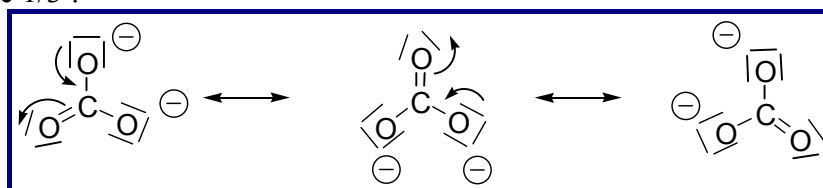
- l'atome de carbone est l'atome central ;
- cet atome de carbone est lié à 3 atomes d'oxygène ;
- les liaisons C-O ont toutes mêmes énergie de liaison, même distance internucléaire ;
- l'angle valenciel est de 120° .

Le nombre d'électrons de valence total dans l'ion carbonate CO_3^{2-} 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, de telle sorte à ce que les atomes de carbone et d'oxygène vérifient tous la **règle de l'octet** (atome de la seconde période).

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, soit un poids de 1/3 pour chacune des formes.

En effet, chacune des formes mésomères symétriques intervient avec un poids identique dans la représentation de 1/3 :



Hybride de résonance de l'ion carbonate

La liaison CO dans l'ion carbonate n'est ni simple, ni double mais entre les deux. On peut donc en conclure, en accord avec les résultats expérimentaux, que toutes les liaisons C-O sont identiques, soit pour 1/3 à caractère de double liaison et pour 2/3 à caractère de liaison simple.

Il suffit de comparer la distance CO dans l'ion carbonate à d'autres liaisons CO. La distance CO dans l'ion carbonate doit être inférieure à une distance CO, de liaison simple, (rencontrée dans les alcools par exemple), et supérieure à la distance C=O, de liaison double (rencontrée dans les aldéhydes, cétones, acides carboxyliques ou dioxyde de carbone).

Chacun des atomes d'oxygène porte donc une charge de $-2/3$ (2 charges négatives réparties sur 3 atomes d'oxygène).

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 n'en tient donc pas compte dans la représentation. Il n'est donc pas nécessaire de la représenter :



Forme mésomère dont le poids dans la représentation est très faible

b- Anion nitrate NO_3^-

Les ions nitrate sont présents dans les engrais chimiques, sous forme de nitrate d'ammonium ou ammonitrate, NH_4^+ , NO_3^- .

Les nitrates sont responsables :

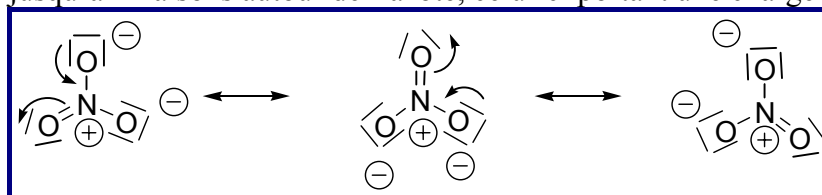
- de la pollution de la nappe phréatique ;
- et de la prolifération d'algues vertes qui, lorsqu'elles se décomposent, conduisent à la formation de sulfure d'hydrogène H_2S .
- d'explosions dans certaines conditions (présence d'hydrocarbures) et d'accidents industriels type usine AZF en 2001 à Toulouse....

Pour l'ion nitrate NO_3^- , l'atome d'azote est l'atome central, les liaisons NO présentant toutes les mêmes caractéristiques.

Le nombre d'électrons de valence total dans l'ion nitrate NO_3^- 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

On peut donc en conclure, en accord avec les résultats expérimentaux, que tous les liaisons N-O sont identiques, soit pour 1/3 doubles et 2/3 simples.

En effet, chacune des formes mésomères symétriques intervient avec un poids identique dans la représentation de 1/3 :

Noter que les formes mésomères représentées ci-dessous ont des poids très faibles voire nul 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.