

# 2 – LIAISONS COVALENTES

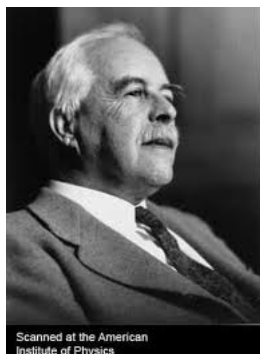
LES GAZ INERTES de la 18<sup>e</sup> colonne de la classification, de configuration électronique telle que toutes les sous-couches occupées soient entièrement remplies, sont particulièrement stables, et existent à l'état de gaz monoatomiques. Les autres éléments, au contraire, n'existent pas à l'état monoatomique, mais sous la forme d'entités associant différents atomes. Ces associations peuvent résulter principalement de trois types d'interactions : interaction métallique (responsable de la formation des cristaux métalliques), interaction ionique (qui mène à des cristaux ou à d'autres formes d'association d'ions), et interaction par mises en commun d'électrons. C'est cette dernière qui explique la formation des molécules.

La première théorie de la liaison covalente est due à Gilbert LEWIS. Énoncée au tout début du 20<sup>e</sup> siècle, c'est-à-dire avant la théorie moderne des atomes, elle est largement empirique. Cependant, sa simplicité et son caractère prédictif à partir d'un tout petit nombre d'hypothèses de base, en font un outil encore largement utilisé. Cette théorie a cependant des limites : très efficace pour les éléments du bloc p et l'hydrogène (ce qui permet tout de même de modéliser toutes les molécules organiques), elle est mise en défaut dans de nombreux domaines, en particulier la chimie du bore et la chimie organométallique (qui étudie l'association des ions métalliques et des molécules organiques).

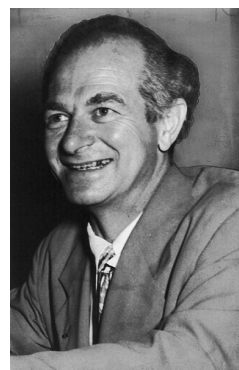
Le modèle de Lewis ne permet pas d'expliquer les caractéristiques structurale et la réactivité de certaines molécules. Par exemple, la planéité de la molécule de benzène ou la symétrie plus élevée qu'attendue de la molécule d'ozone sont en contradiction avec la représentation de Lewis de ces molécules. Le modèle de Lewis est basé sur l'idée que chaque doublet d'électron est strictement localisé sur un site particulier, liaison ou atome. Or, de nombreux faits expérimentaux, aujourd'hui confirmés par des calculs quantiques et des mesures de la densité électronique à l'échelle moléculaire, suggèrent au contraire que certains doublets d'électrons ont une probabilité de présence importante sur plusieurs sites de la molécule.

La notion de délocalisation électronique, improprement appelée phénomène de résonance, a été introduite par Linus PAULING au milieu des années 1930. PAULING a été un des pionniers de la chimie quantique, qui consiste à interpréter la structure et la réactivité des composés chimiques à l'aide des outils de la physique quantique, ce qui lui a valu le prix Nobel de chimie en 1954. Il a également été un pionnier en biochimie, puisqu'il a manqué de peu l'élucidation de la structure de l'ADN mais a mis en évidence les structures de type hélices  $\alpha$  et feuillettes  $\beta$  dans les protéines. Toujours en biochimie, il a apporté d'importantes contributions à la compréhension de l'aspect moléculaire de l'anémie falciforme (paludisme). Il a en outre reçu le prix Nobel de la paix pour ses prises de position contre les essais nucléaires.

Le modèle de LEWIS est dorénavant surpassé par la théorie des orbitales moléculaires. Basée sur la théorie quantique, elle décrit les électrons dans les molécules par des orbitales moléculaires, analogues des orbitales atomiques. Des théories plus modernes, comme la théorie de la densité fonctionnelle, décrivent les molécules en calculant directement la densité électronique en leur sein par résolution de l'équation de Schrödinger.



source : Berkeley University  
Gilbert LEWIS (1875 - 1946)  
chimiste américain



source : Library of Congress  
Linus PAULING (1901 - 1994)  
chimiste américain

## Plan du chapitre

<b>1 Le modèle de Lewis de la liaison covalente</b>	<b>3</b>
1.1 Molécules des éléments des blocs s et p	3
1.2 Liaison covalente	5
1.3 Représentation de Lewis d'une molécule	6
1.4 Molécules isoélectroniques	11
1.5 Exception au principe de Lewis	11
<b>2 Délocalisation électronique</b>	<b>14</b>
2.1 Mise en évidence de la délocalisation	14
2.2 Formes mésomères	15
2.3 Règles d'écriture des formes mésomères	15
2.4 Délocalisation dans les composés hypervalents	16
2.5 Conjugaison	17
<b>3 Longueur et énergie de liaison</b>	<b>19</b>
3.1 Énergie de liaison	19
3.2 Longueur de liaison	19
<b>4 Annexe : liste de molécules inorganiques à connaître</b>	<b>21</b>

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformation de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<b>C.1.2. Cohésion au sein d'entités polyatomiques : molécules et ions</b> <b>Modèles de la liaison covalente.</b> Modèle de Lewis de la liaison covalente localisée. Modèle quantique de la liaison : recouvrement des OA, notion de liaison $\sigma$ et de liaison $\pi$ . Longueur et énergie de la liaison covalente.  Représentation de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Hypervalence. Modèle de la liaison covalente délocalisé ; mésomérie.	Relier qualitativement à la notion de recouvrement des OA les différences d'ordre de grandeur des énergies des liaisons $\sigma$ et $\pi$ pour une liaison entre deux atomes de carbone.  Citer les ordres de grandeur de longueurs et d'énergies de liaisons covalentes.  Établir une ou des représentations pertinentes pour une molécule ou un ion polyatomique.  Identifier les enchainements donnant lieu à une délocalisation électronique dans une entité et représenter les formes mésomères limites d'une entité chimique.  Mettre en évidence une éventuelle délocalisation électronique à partir de données sur les longueurs de liaison.

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :



- BY** Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- NC** Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- SA** Vous avez le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter, sous les mêmes conditions de partage et d'utilisation que le présent document.

Consulter la licence creative commons complète en français :  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

# 1 Le modèle de Lewis de la liaison covalente

## 1.1 Molécules des éléments des blocs s et p

### 1.1.1 Liaisons covalentes et molécules

Une **liaison covalente** correspond à la mise en commun de deux électrons par deux atomes. Les électrons impliqués sont uniquement ceux qui peuplent les sous-couches de valence de chacun des deux atomes. Un édifice dans lequel les atomes sont liés entre eux par des liaisons covalente est appelé une **molécule** ; en toute rigueur, on parle d'ion moléculaire s'il s'agit d'une structure ayant une charge totale non nulle.

On rappelle par ailleurs que la **valence d'un élément** est le nombre total de liaisons covalentes qu'il engage avec ses voisins.

### 1.1.2 Structures usuelles observées dans le bloc s

Les structures observées pour les éléments du bloc s sont très homogènes, et correspondent à ce qu'on constate pour le sodium Na et le magnésium Mg par exemple.

colonne	ions usuels	composés covalents usuels
1 (alcalins) $ns^1$ $1e^-$ de valence	cation $X^+$  $Li^+, Na^+, K^+$	rare dans quelques composés monovalents  $H-Li$ observé en phase gazeuse
2 (alcalino-terreux) $ns^2$ $2e^-$ de valence	cation $X^{2+}$  $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}$	rare dans quelques composés divalents  $H-Ca-H$ $R_2O-Mg-OR_2$ avec R un groupe alkyle

En pratique, les éléments du bloc s existent sous forme ionique, et ne sont que très rarement impliqués dans des liaisons covalentes.

### 1.1.3 Structures usuelles observées dans le bloc p

Les éléments du bloc p sont impliqués dans la quasi-totalité des édifices covalents. Leur structure dépend de leur famille, avec une forte homogénéité au sein d'une famille. Les éléments métalliques du bloc p ont évidemment une ou plusieurs structures solides très différentes des autres.

colonne	ions usuels	composés covalents usuels
13 $ns^2np^1$ $3e^-$ de valence	cation $X^{3+}$  $Al^{3+}$	composés trivalents  $H-\overline{Al}-H$   H
14 $ns^2np^2$ $4e^-$ de valence	très rare	composés tétravalents  $H$   $H-C-H$   H

colonne	ions usuels	composés covalents usuels
15 $ns^2np^3$ $5e^-$ de valence	très rare	composés trivalents $\begin{array}{c} \text{H} - \overline{\text{N}} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
16 $ns^2np^4$ $6e^-$ de valence	anion $X^{2-}$ $O^{2-}$ , $S^{2-}$	composés divalents $\text{H} - \overline{\text{O}} - \text{H}$
17 (halogènes) $ns^2np^5$ $7e^-$ de valence	anion $X^-$ $F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$	composés monovalents $\text{H} - \overline{\text{I}}$
18 (gaz inertes) $ns^2np^6$ $8e^-$ de valence	aucun	très rare

#### 1.1.4 Structures usuelles observées dans le bloc d

Les métaux de transition sont impliqués dans des structures mettant en jeu des liaisons par partage d'électrons, mais celles-ci se font selon des processus qui ne sont pas totalement analogue avec ce qui se passe dans le bloc p. Les composés impliquant des métaux du bloc d ne seront pas discutés en BCPST.

#### 1.1.5 Principe de Lewis

Du tableau qui précède, on remarque que les gaz inertes qui ont 8 électrons de valence (2 pour He), sont stables sous forme atomique. En conséquence, on déduit qu'un atome ayant toutes ses sous-couches de valence complètes est particulièrement stable, ce qui, pour le bloc p, cela correspond à un environnement de 8 électrons de valence. Cela a conduit Lewis à formuler le principe qui porte son nom :

##### Principe de Lewis

Un atome du bloc p engage autant de liaisons covalentes que nécessaire pour avoir 8 électrons (liants et non liants) dans son voisinage (**règle de l'octet**), c'est-à-dire avoir 4 doublets d'électrons autour de lui.

L'hydrogène engage 1 liaison pour avoir 2 électrons dans son voisinage.

La règle de l'octet n'a de validité que dans le bloc p, et souffre de nombreuses exceptions, dont certaines sont classiques. Cela ne remet cependant pas en cause la pertinence de ce modèle, car les structures de la quasi-totalité des composés organiques et d'un très grand nombre de composés inorganiques courants sont expliquables par le modèle de Lewis<sup>1</sup>. Le principe de Lewis reste un guide utile et d'une grande simplicité pour prédire la structure des molécules usuelles ; en particulier, il s'applique toujours aux atomes C (carbone), N (azote) et O (oxygène), autrement dit aux éléments constitutifs des molécules organiques.

1. On doit insister sur le fait qu'il s'agit d'un *modèle*, autrement dit d'une représentation de la réalité, et non de la réalité elle-même. D'autres modèles de la répartition électronique dans les molécules existent et ont une capacité d'explication et de prédiction supérieur au modèle de Lewis ; cependant, ils sont tous beaucoup plus compliqués et nécessitent des calculs quantiques qui ne sont réalisables qu'avec des ordinateurs puissants.

## 1.2 Liaison covalente

Intéressons-nous, de façon très schématique, à la façon dont on peut modéliser la formation d'une liaison covalente à l'aide des connaissances sur la structure électronique des atomes. L'idée directrice est qu'un électron, qui est initialement dans une orbitale atomique de valence d'un atome isolé, est mis en partage avec un atome voisin, ce qui revient à dire que cet électron va pouvoir peupler une orbitale atomique d'un atome voisin<sup>2</sup>.

### 1.2.1 Liaisons sigma

Considérons la formation d'une liaison simple, par exemple la liaison H – H du dihydrogène, la liaison C – H ou la liaison C – C d'un alcane. Dans une telle liaison, les électrons liants sont **localisés sur l'axe de la liaison** ; on dit qu'il s'agit d'une liaison **de type sigma**  $\sigma$ . Les liaisons  $\sigma$  constituent le squelette des molécules.

Une liaison  $\sigma$  provient du recouvrement de deux orbitales atomiques dirigées selon l'axe de la liaison. Par exemple, lors de la formation d'une liaison H – C, on peut imaginer que l'orbitale atomique 1s de H et l'orbitale atomique 2p de C se recouvrent (c'est-à-dire ont une zone de l'espace commune) et que les électrons peuvent être mis en partage entre les deux atomes au niveau de ce recouvrement. Pour la liaison C – C, on peut faire de même avec les deux orbitales atomiques 2p orientées selon l'axe de la liaison.

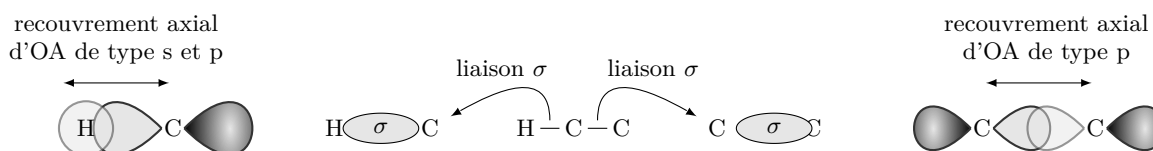


FIGURE 1 – Formation d'une liaison  $\sigma$  par recouvrement axial d'orbitales atomiques.

Dans les deux cas, on constate que la zone de recouvrement se situe bien sur l'axe qui relie les deux atomes de la liaison (recouvrement axial). Du fait de la symétrie des orbitales atomiques s et p, il est immédiat que la rotation d'un des atomes par rapport à l'autre autour de l'axe de la liaison ne change pas le recouvrement. Une liaison  $\sigma$  a une symétrie de révolution autour de l'axe de la liaison, et il y a **libre rotation autour de la liaison**.

### 1.2.2 Liaisons pi

Considérons maintenant une liaison multiple, par exemple la liaison C = C d'un alcène, la liaison C = O d'un aldéhyde, la liaison triple C  $\equiv$  N d'un nitrile, etc. Une telle liaison comporte deux (trois) liaisons de natures différentes :

- une liaison  $\sigma$ , analogue à celle décrite précédemment,
- une (ou deux) liaison(s) **de type pi**  $\pi$ .

La liaison  $\sigma$  est issue du recouvrement axial de deux orbitales atomiques, comme on l'a vu. La liaison  $\pi$  est issue du recouvrement de deux orbitales atomiques p perpendiculaires à l'axe de la liaison et parallèles entre elles. Lors du rapprochement des deux atomes, les lobes de ces deux orbitales atomiques se recouvrent, mais ce recouvrement ne se situe pas dans la zone entre les deux noyaux, mais latéralement par rapport à celle-ci.

2. Cette idée directrice est la base de la théorie des orbitales moléculaires, un modèle simple et robuste de la liaison covalente. On ne devra cependant pas croire que ce modèle est aussi simple que ce qui est présenté dans ce cours ; il nécessite en particulier un traitement mathématique adapté.

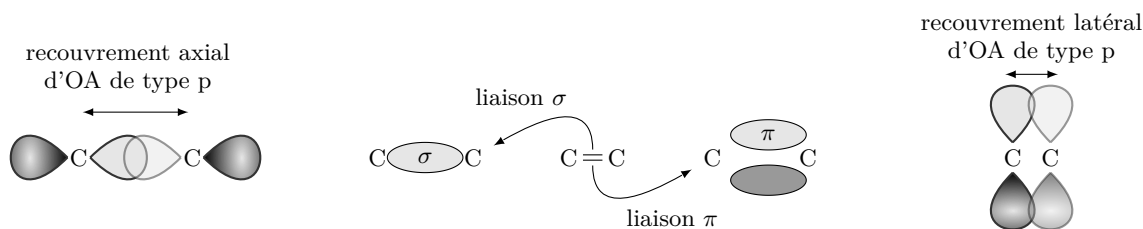


FIGURE 2 – Formation d'une liaison  $\pi$  par recouvrement latéral d'orbitales atomiques.

En définitive, les électrons d'une liaison  $\pi$  sont localisés hors de l'axe de la liaison, on parle de **recouvrement latéral**. Il est évident que la rotation d'une des orbitales p par rapport à l'autre annule le recouvrement ; en conséquence **la rotation autour de la liaison est bloquée**.

### 1.2.3 Confrontation avec les modèles quantiques

La théorie des orbitales moléculaires permet de prédire les zones de présence des électrons dans les molécules. Dans le cas de la liaison simple C – C de l'éthane (une liaison  $\sigma$ ), cette zone de présence est une orbitale moléculaire  $\sigma$ , représentée ci-dessous. On constate qu'il s'agit bien d'un lobe centré le long de l'axe reliant les deux noyaux.

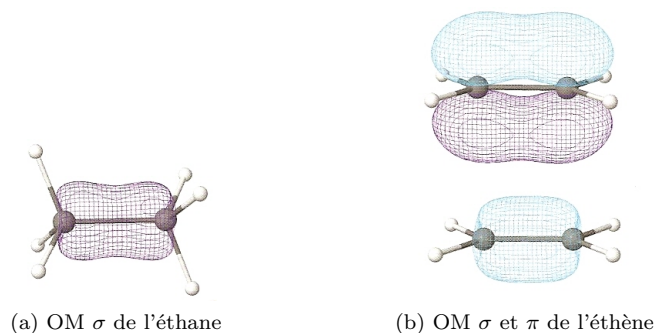


FIGURE 3 – Orbitales moléculaires C – C liantes dans l'éthane et l'éthène.

Dans le cas de la liaison double C = C de l'éthène, une première orbitale moléculaire, dite  $\sigma$  correspond à un domaine centré sur l'axe reliant les noyaux, comme dans l'éthane. La seconde orbitale moléculaire, dite  $\pi$ , est constituée de deux sous-domaines symétriques par rapport à l'axe de la liaison. La probabilité de présence sur l'axe de la liaison est nulle pour cette orbitale moléculaire  $\pi$ . Cela est en cohérence avec le recouvrement latéral.

## 1.3 Représentation de Lewis d'une molécule

### 1.3.1 Formalisme

La représentation de Lewis d'une molécule consiste à schématiser où se trouvent les électrons de valence des atomes dans un édifice chimique, et précise s'ils sont liants ou non liants.

Une **paire liante** ou **doublet liant** est une paire d'électrons partagée entre deux atomes. Entre deux atomes donnés, il peut y en avoir 1 paire liante (liaison simple), 2 paires liante (liaison double dont une  $\sigma$  et une  $\pi$ ) ou 3 (liaison triple dont une  $\sigma$  et deux  $\pi$ ).

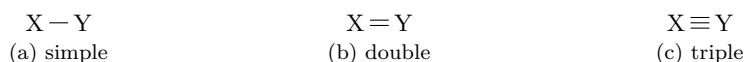


FIGURE 4 – Représentation des liaisons.

Un **doublet non liant** ou **paire non liante** est une paire d'électrons strictement localisée sur un atome, et donc non mise en partage ; elle est symbolisée par un trait au-dessus de l'atome. Il peut arriver qu'un atome ait dans son environnement un électron non apparié, appelé **électron célibataire**<sup>3</sup> ; il est symbolisé par un point.

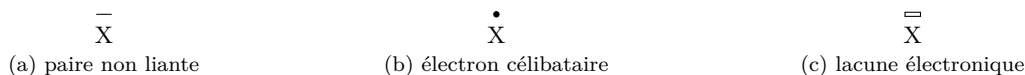


FIGURE 5 – Représentation des électrons non liants et d'une lacune.

Une **lacune électronique** correspond à une orbitale atomique de valence vacante non impliquée dans la formation de liaison.

### 1.3.2 Structure des atomes courants

Il est utile d'avoir en tête les structures habituelles des atomes les plus courants rencontrés en chimie tant organique qu'inorganique.

L'hydrogène H n'est engagé que dans une seule liaison, et se trouve donc aux extrémités des molécules. Dans les composés inorganiques, H est souvent lié à O ou à N (mais pas toujours). Dans les molécules organiques, au contraire, la plupart des H sont liés aux atomes de carbone<sup>4</sup>. Le carbone C est quasi-systématiquement tétravalent, et peut engager des liaisons simples, doubles ou triples.

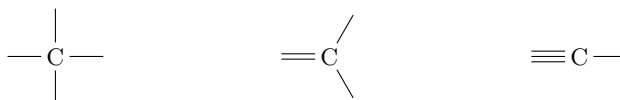


FIGURE 6 – Structures usuelles du carbone.

Les structures usuelles de l'oxygène sont les suivantes :

- lié par deux liaisons simples et porteur de deux doublets non liants,
- lié par une liaison double et porteur de deux doublets non liants,
- lié par une liaison simple, porteur de trois doublets non liants, et porteur d'une charge négative.

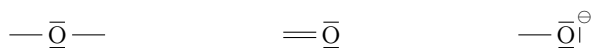


FIGURE 7 – Structures usuelles de l'oxygène.

3. Il y a nécessairement un électron célibataire dans les composés ayant un nombre impair d'électrons de valence.

4. Le nom de la molécule peut alors donner une indication sur la localisation des atomes d'hydrogène !

### 1.3.3 Décompte des électrons

La représentation de Lewis d'une molécule doit faire apparaître la totalité des électrons de valence de la molécule, qui correspond à :

- la somme des électrons de valence des atomes qui la constitue<sup>5</sup>,
- plus les électrons excédentaires s'il s'agit d'un anion,
- moins les électrons déficitaires s'il s'agit d'un cation.

$$n_{v \text{ molécule}} = \sum n_{v \text{ atomes}} + \text{nb charges } \ominus - \text{nb charges } \oplus$$

Le nombre de doublets qui apparaissent dans la représentation de Lewis est évidemment égal à la moitié du nombre d'électrons de valence.

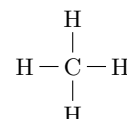
Dans le méthane  $\text{CH}_4$ , on compte  $4 + 4 \times 1 = 8$  électrons de valence, soit 4 doublets (qui correspondent aux 4 liaisons C-H). Dans le méthanal  $\text{HCHO}$ , on compte  $1 + 4 + 1 + 6 = 12$  électrons de valence, soit 6 doublets. Le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  comporte  $4 + 2 \times 6 = 16$  électrons de valence répartis en 8 doublets. L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  a  $5 + 4 \times 1 - 1 = 8$  électrons de valence, la charge positive correspondant à un électron en moins ; il a donc 4 doublets (correspondant aux 4 liaisons N-H). L'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$  compte  $5 + 3 \times 6 + 1 = 24$  électrons de valence, la charge négative correspondant à un électron en plus ; il y a donc 12 doublets dans sa représentation de Lewis.

### 1.3.4 Méthode pratique de détermination de la structure de Lewis

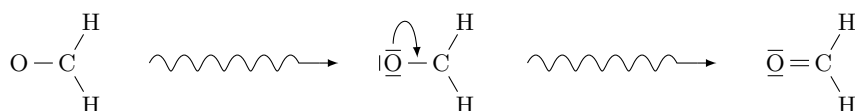
La méthode suivante est valable pour les molécules simples (mais peut être adaptée pour les molécules plus complexes). Elle n'a pas de valeur démonstrative, constitue une aide dans son brouillon, et repose sur des considérations de bon sens<sup>6</sup>. En cas d'ambiguïté, une aide peut venir de la connaissance des structures usuelles de l'oxygène.

- Compter les électrons de valence de la molécule et en déduire le nombre de doublets.
- Identifier l'atome de plus grande valence ; celui-ci est au centre de la molécule.
- Relier les atomes périphériques à l'atome central par des liaisons simples.
- Positionner des doublets non liants sur les atomes périphériques de sorte qu'ils satisfont à la règle de l'octet, puis, s'il reste des électrons, les positionner sur l'atome central.
- Si l'atome central ne respecte pas la règle de l'octet, transformer un ou plusieurs doublet(s) d'un ou plusieurs atome(s) périphérique(s) en une ou plusieurs liaison(s) multiple(s) avec l'atome central.

Le cas du méthane ne pose aucun problème. Le carbone est au centre et les 4 doublets sont utilisés pour les 4 liaisons.



Dans le cas du méthanal  $\text{HCHO}$ , le carbone est tétravalent et est au centre de la molécule. Les étapes de la méthode sont détaillées : on positionne les liaisons, ce qui nécessite 3 doublets, puis on complète l'environnement de l'oxygène avec 3 doublets non liants pour que celui-ci respecte la règle de l'octet. À ce stade, on a positionné les 6 doublets de la molécule, mais le carbone ne respecte pas la règle de l'octet ; en convertissant un doublet non liant de l'oxygène en doublet liant entre O et C, on conserve le nombre de doublets dans la périphérie de l'oxygène tout en satisfaisant la règle de l'octet pour le carbone.



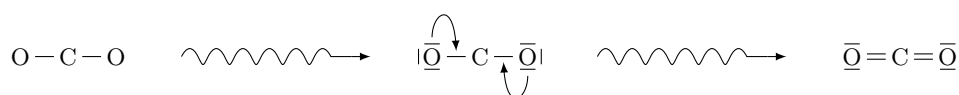
Notons que l'hypothèse d'un squelette linéaire de la molécule de méthanal, soit  $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ , conduit à une structure inhabituelle pour l'oxygène, ce qui disqualifie cette proposition.

5. Cela implique de connaître le nombre d'électrons de valence des atomes usuels !

6. Il s'agit d'une méthode de type « bidouillage », qui ne repose sur aucune loi ou aucun théorème, et qui ne doit donc pas être présentée explicitement. C'est une méthode à utiliser au brouillon lorsqu'on cherche à trouver la solution. Elle ne fonctionne que si les atomes respectent tous la règle de l'octet (sauf H).



Le cas de  $\text{CO}_2$  ne pose pas de problème ; le carbone tétravalent est au centre de l'édifice.



### 1.3.5 Charges formelles

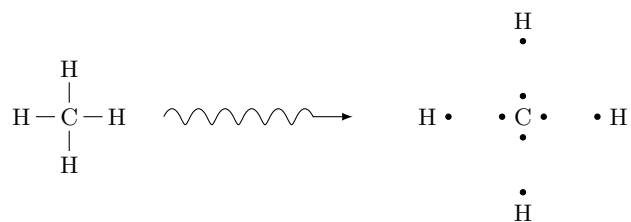
Dans la molécule, chaque atome porte une **charge formelle** éventuellement nulle, qui caractérise l'excès ou le défaut d'électrons d'un atome au sein de la molécule par rapport à son nombre d'électrons de valence à l'état neutre. Cette charge est la différence entre le nombre d'électrons de valence de l'atome à l'état neutre, et le nombre d'électrons que porterait cet atome si on partageait les deux électrons de chaque liaison équitablement entre les atomes qui la constitue. Cela revient à considérer que les deux électrons d'une liaison sont en moyenne la moitié du temps autour d'un des atomes et l'autre moitié du temps autour de l'autre atome.

La méthode pratique de calcul d'une charge formelle est donc la suivante :

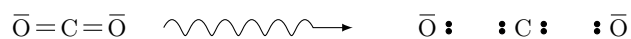
- On suppose qu'on partage équitablement les électrons des liaisons entre l'atome et ses voisins.
- On compte le nombre d'électrons attribué à l'atome.
- On compare ce nombre au nombre d'électrons de valence de cet atome.

La somme des charges formelles est évidemment égale à la charge totale de la molécule.

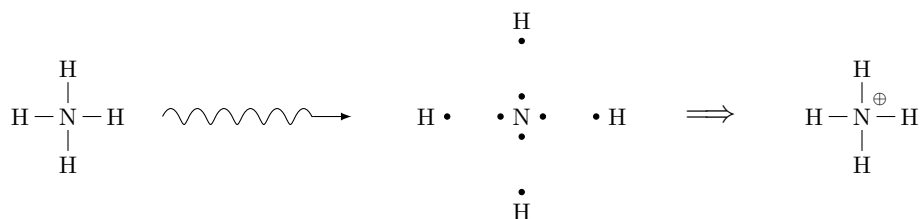
Dans le méthane  $\text{CH}_4$ , tous les atomes portent une charge formelle nulle. En effet, le partage des électrons des liaisons conduit à un ensemble d'atome portant autant d'électrons de valence qu'à l'état neutre.



Il en est de même pour le méthanal  $\text{HCHO}$ , ou pour le dioxyde de carbone :

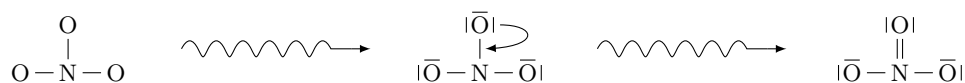


Considérons maintenant l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ , qui compte 8 électrons de valence. Sa représentation de Lewis ne pose pas de problème, mais l'azote central est déficitaire d'un électron, puisqu'il en a 4 en moyenne dans l'ion nitrate, au lieu de 5 pour un atome d'azote neutre.

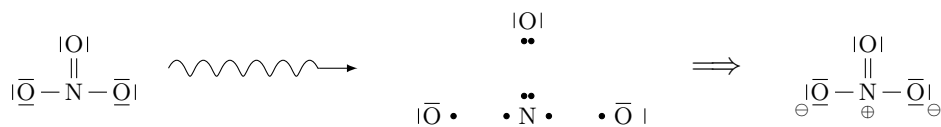


En conséquence, l'atome d'azote porte une charge formelle  $\oplus$  dans sa représentation de Lewis. Considérons maintenant l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$ , pour lequel on a déjà compté 24 électrons de valence, soit 12 doublets. La valence de l'azote est 3, et celle de l'oxygène vaut 2 ; c'est donc l'azote qui est l'atome central, relié à chacun des trois

atomes d'oxygène, ce qui nécessite 3 doublets liants soit 6 électrons. On place les 9 doublets restant sur les trois atomes d'oxygène afin que ceux-ci soient entourés de 8 électrons, puis on convertit un doublet non liant sur un oxygène en doublet liant afin que l'azote central respecte la règle de l'octet.



Le calcul des charges formelles peut maintenant être effectué. On constate facilement que l'azote central est déficitaire d'un électron (4 au lieu de 5 pour un azote neutre), alors que les deux atomes d'oxygène lié à lui par une simple liaison sont excédentaires d'un électron (7 au lieu de 6 pour un oxygène neutre).



### 1.3.6 Deux décomptes différents d'électrons !

Dans la détermination de la représentation de Lewis d'une molécule, il y a donc deux décompte d'électrons différents autour d'un atome donné, qu'il faut veiller à ne pas confondre.

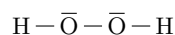
Le premier décompte se réfère à la règle de l'octet. Il consiste à envisager tous les électrons qui gravitent dans l'environnement d'un atome donné. Si la règle de l'octet est respectée, on doit pouvoir compter 4 doublets liant ou non liant autour de l'atome.

Le second décompte concerne la charge formelle. Il consiste à compter les électrons qui sont en moyenne attribués à un atome, en considérant que les deux électrons d'un doublet non liant sont exclusivement pour l'atome qui les porte, mais que les électrons d'un doublet liant ne sont que pour moitié pour chacun des atomes de la liaison.

### 1.3.7 Pièges fréquents

Certaines structures sont parfois tentantes, mais peu probables.

- Les molécules inorganiques sont rarement cycliques (mais cela arrive).
- Dans le cas où la molécule possède un nombre impair d'électrons de valence, il faut préférer la représentation de Lewis dans laquelle un des atomes a 7 électrons autour de lui plutôt que 9 (il y a des exceptions).
- L'énergie de la liaison simple O – O étant faible, cette liaison est peu stable, et n'existe donc que dans quelques composés usuellement peu stables et très réactifs, les **peroxydes** dont le plus courant est le peroxyde d'hydrogène<sup>7</sup> de formule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> représenté ci-dessous :



7. Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène sont connues sous le nom d'eau oxygénée.

## 1.4 Molécules isoélectroniques

Des **molécules isoélectroniques** ont le même nombre d'atomes et le même nombre total d'électrons de valence. Leurs représentations de Lewis sont identiques dans l'enchaînement des liaisons simple et multiples ; les charges formelles peuvent en revanche être différentes.

C'est le cas du méthane  $\text{CH}_4$  et de l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ , qui comptent chacun 8 électrons de valence. Leurs représentations de Lewis sont identiques.



Le diazote  $\text{N}_2$  et le monoxyde de carbone  $\text{CO}$ , ont chacun 10 électrons de valence ( $5 + 5$  pour  $\text{N}_2$ , et  $4 + 6$  pour  $\text{CO}$ )<sup>8</sup>.



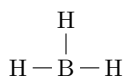
L'identification de deux molécules isoélectroniques, dont l'une est bien connue, permet la détermination très rapide de la représentation de Lewis de l'autre.

## 1.5 Exception au principe de Lewis

Les exceptions à la règle de l'octet sont très nombreuses. Les éléments du bloc p de la deuxième période (C, N, O et F) obéissent quasiment toujours à la règle de l'octet ; en revanche, leurs analogues des périodes suivantes peuvent présenter une hypervalence.

### 1.5.1 Composés lacunaires

Le borane  $\text{BH}_3$  compte 6 électrons de valence : 3 pour le bore, et 1 pour chacun des atomes d'hydrogène. La représentation de Lewis fait apparaître seulement 3 doublets liants.



Tentons une interprétation de la trivalence du bore à l'aide de sa configuration électronique. Pour engager 3 liaisons avec 3 atomes d'hydrogène, il faut que le bore soit porteur de 3 électrons célibataires. On doit alors envisager que la configuration électronique à l'état fondamental du bore ne soit pas la plus adaptée pour expliquer la formation de la molécule. La **promotion** d'un électron 2s dans la sous-couche 2p conduit à une configuration électronique excitée dans laquelle on compte 3 électrons célibataires.

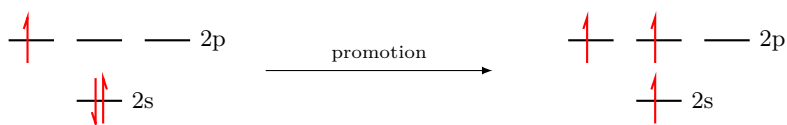
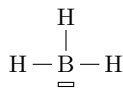


FIGURE 8 – Lacune électronique dans la colonne 13.

8. La molécule de monoxyde de carbone présente une structure de Lewis inhabituelle pour les deux atomes : un carbone chargé négativement, et un oxygène engageant une triple liaison et chargé positivement.

On constate facilement que le bore « utilise » son orbitale atomique 2s et deux de ses orbitales atomiques 2p pour la création des trois liaisons covalentes avec les atomes d'hydrogène. En revanche, la dernière orbitale atomique 2p est vacante et n'est pas utilisée pour la formation des liaisons. Cette orbitale atomique p vacante correspond à une **lacune électronique**. D'une façon générale, lorsqu'un atome du bloc s ou p a un environnement comportant seulement 6 électrons (ou moins), il est porteur d'au moins une lacune électronique.



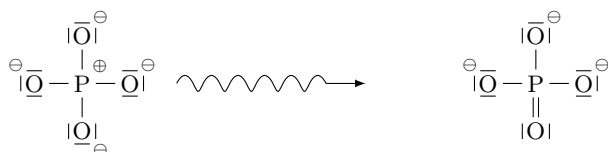
Il convient de s'interroger sur la réalité de l'explication donnée. On doit se rappeler que les orbitales atomiques décrivent la répartition électronique d'un atome isolé ; elles ne sont donc pas adaptées à la description des molécules. Cependant, la répartition électronique dans les molécules peut être décrite à l'aide d'orbitales moléculaires, qui sont construites à partir des orbitales atomiques des atomes constitutifs. Dans le cas du borane, les orbitales moléculaires sont issues de la combinaison des trois orbitales atomiques 1s des atomes d'hydrogène avec l'orbitale atomique 2s et deux orbitales atomiques 2p du bore, ce qui est compatible avec notre raisonnement. En outre, les calculs théoriques montrent que le borane présente une orbitale moléculaire vacante, dont la forme est exactement celle de l'orbitale atomique 2p du bore non utilisée dans la formation des liaisons. En définitive, l'explication très simple reposant sur l'hypothèse d'une promotion électronique est compatible avec les résultats des calculs quantiques.

### 1.5.2 Hypervalence dans les colonnes 15, 16 et 17

Le phosphore, de configuration électronique de valence  $3s^23p^3$  s'observe dans des structures identiques à celles dans lesquelles on trouve l'azote, sous lequel il est situé. Ainsi, l'analogue de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  est la phosphine  $\text{PH}_3$  ; le phosphore y est **trivalent**, avec autour de lui 3 liaisons et un doublet non liant.



On constate cependant que le phosphore engage fréquemment non pas 3 mais 5 liaisons covalentes, comme dans le cas de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et de ses bases conjuguées dont l'ion phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  ci-dessous. Pour ce dernier, on peut envisager une représentation de Lewis dans laquelle tous les atomes respectent la règle de l'octet, mais qui comporte une charge formelle sur chaque atome ; de nombreuses considérations expérimentales suggèrent que la représentation qui minimise le nombre de charges formelle est bien plus informative.



Dans le cas de l'ion phosphate, le phosphore engage davantage de liaisons que ce que sa configuration électronique (avec 3 électrons célibataires sur la sous-couche de valence 3p) laisse supposer : il peut donc être trivalent (comme dans la phosphine) mais aussi **pentavalent** (comme dans l'ion phosphate). C'est le phénomène d'**hypervalence** : le phosphore pentavalent ne respecte pas la règle de l'octet et est entouré non pas de 8, mais de 10 électrons.

L'explication classique invoque une promotion d'un électron de la sous-couche 3s vers la sous-couche 3d. le phosphore compte alors 5 électrons célibataires, par lesquels il peut engager 5 liaisons<sup>9</sup>.

9. Ce phénomène est impossible avec l'azote, car la promotion d'un électron 2s devrait se faire dans une sous-couche d'énergie beaucoup plus haute, ce qui est extrêmement défavorable.



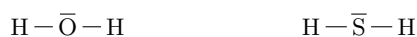
FIGURE 9 – Interprétation de la pentavalence dans la colonne 15.

Comme pour le bore, on peut se demander à quel point cette explication est pertinente. À nouveau, on ne doit pas oublier que raisonner sur la structure électronique d'une molécule en considérant les orbitales atomiques, qui sont relatives à un atome isolé est en soi problématique. Cependant, les calculs théoriques pour l'ion phosphate montrent que la construction des orbitales moléculaires met en jeu les orbitales atomiques 3d du phosphore, ce qui valide l'explication par la promotion d'un électron de valence dans cette sous-couche. En définitive, on peut retenir que

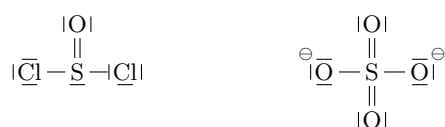
la valence des éléments de la colonne 15 peut être :

- uniquement 3 pour l'azote N,
- 3 ou 5 pour le phosphore P et les éléments au-dessous de lui.

Le soufre de configuration électronique de valence  $3s^23p^4$  entre dans des structures calquées sur celle de l'oxygène, sous lequel il est situé. Ainsi le sulfure d'hydrogène  $H_2S$  présente-t-il la même structure que l'eau. Le soufre y est **divalent**, avec autour de lui deux liaisons et deux doublets non liants.



À l'instar du phosphore, le soufre peut présenter une hypervalence. Il peut être **tétravalent** avec un doublet et 4 liaisons autour de lui, comme dans le chlorure de thionyle  $SOCl_2$ . Il peut également **hexavalent** avec 6 liaisons autour de lui, comme dans l'ion sulfate  $SO_4^{2-}$ . L'atome de soufre est alors entouré d'10 électrons s'il est tétravalent et 12 électrons s'il est hexavalent. Dans ce dernier cas, on pourrait écrire une représentation dans laquelle le soufre respecte la règle de l'octet mais avec beaucoup de charges formelles, qui s'avère expérimentalement moins pertinente que la structure présentant de l'hypervalence.



L'explication de la tétravalence invoque la promotion d'un électron 3p dans la sous-couche 3d, pour obtenir une configuration excitée avec 4 électrons célibataire. Ceci est compatible avec les calculs de chimie quantique, qui utilise une orbitale atomique 3d du soufre pour construire les orbitales moléculaires de chlorure de thionyle.



FIGURE 10 – Interprétation de la tétravalence dans la colonne 16.

L'hexavalence s'explique par la promotion de deux électrons dans la sous-couche 3d, et est encore en accord avec les calculs d'orbitales moléculaires de l'ion sulfate.



FIGURE 11 – Interprétation de l'hexavalence dans la colonne 16.

On retiendra que :

la valence des éléments de la colonne 16 peut être :

- uniquement 2 pour l'oxygène O,
- 2, 4 ou 6 pour le soufre S et les éléments au-dessous de lui.

On laisse au lecteur le soin de vérifier, en jouant avec les promotions d'électrons, que le chlore et les halogènes en-dessous de lui, qui sont normalement monovalents, peuvent être trivalents, pentavalents ou heptavalents.

En conclusion, on dit qu'un élément est **hypervalent** lorsqu'il s'entoure d'un nombre d'électrons supérieur à 8. L'hypervalence n'est observée qu'à partir de la 3<sup>e</sup> période, et met en jeu les orbitales atomiques de la sous-couche d immédiatement supérieure aux sous-couches de valence.

D'une façon très générale, une structure hypervalente ayant un minimum de charge formelle décrit mieux une molécule qu'une structure respectant la règle de l'octet ayant davantage de charges formelles. Autrement dit, dès lors qu'elle permet d'écrire une représentation de Lewis présentant moins de charges formelles, l'hypervalence est observée.

## 2 Délocalisation électronique

### 2.1 Mise en évidence de la délocalisation

La représentation de Lewis de la molécule d'ozone O<sub>3</sub> fait apparaître deux atomes d'oxygène périphériques qui ne portent pas la même charge formelle et deux liaisons de multiplicité différente. Dans cette description, une des liaisons O – O est plus courte que l'autre. Or, des mesures expérimentales montrent que les deux liaisons sont absolument équivalentes, en particulier que leur longueur est identique ; de même, les atomes d'oxygène terminaux sont équivalents. Ces faits sont inexplicables avec la formule de Lewis proposée.

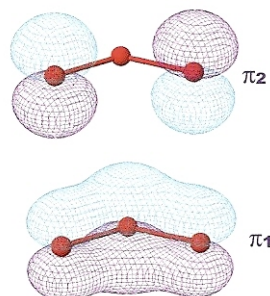
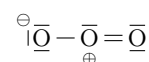


FIGURE 12 – OM  $\pi$  de l'ozone.

Les calculs quantiques permettent de visualiser où se trouvent les deux doublets les plus hauts en énergie de la molécule d'ozone (orbitales moléculaires  $\pi$ , notées OM  $\pi_1$  et  $\pi_2$  sur la figure 12). Le calcul fait apparaître que l'une de ces deux paires d'électrons se trouve dans un volume qui englobe les deux liaisons ; l'autre se trouve dans deux sous-volumes localisés sur les deux atomes périphériques.

Il apparaît que ces deux doublets ne sont pas localisés sur un site précis (liaison ou atome), mais sont au contraire **délocalisés**, l'un sur les deux liaisons et l'autre sur les deux atomes d'oxygène terminaux. Cette délocalisation est appelée phénomène de **mésomérie**.

## 2.2 Formes mésomères

La représentation de Lewis d'une molécule suppose implicitement que chaque doublet se trouve sur un site bien précis ; il est donc peu adapté à la représentation de la délocalisation. Pour mettre celle-ci en évidence, on envisage de considérer plusieurs représentations de Lewis de la même molécule, qui diffèrent par la position des doublets impliqués dans la délocalisation. Ces différentes représentations s'appellent des **formes mésomères** ou des **formes résonantes** ou des **formes limites** de la molécule.

On passe d'une formule à l'autre en « basculant » les doublets d'électrons délocalisés d'un site à un site voisin :

- d'un atome à une liaison voisine et inversement,
- d'une liaison à une liaison voisine.

Les formes limites sont reliées entre elles par une flèche spécifique :  $\longleftrightarrow$ . En outre, l'usage est de placer l'ensemble des formes limite de la molécule entre crochets, pour bien rappeler que la réalité correspond à la considération collective de ces formes. Dans le cas de l'ozone, les formes résonantes sont écrites sur la figure ci-dessous.



FIGURE 13 – Formes résonantes de la molécule d'ozone.

Une forme résonante prise isolément ne décrit pas correctement la molécule. C'est la considération simultanée de l'ensemble des formes résonantes qui permet de décrire la réalité de la répartition électronique au sein de la molécule. Dans le cas de  $O_3$ , les deux formes résonantes sont identiques, ce qui modélise bien le fait qu'il soit aussi exact (ou plutôt aussi inexact) de dire que la double liaison se trouve entre l'atome d'oxygène central et l'atome d'oxygène de gauche, ou entre l'atome d'oxygène central et l'atome d'oxygène de droite.

C'est la considération de l'ensemble des formes résonantes qui permet de décrire la réalité de la répartition électronique au sein de la molécule.

L'écriture des deux formes résonante modélise la délocalisation électronique, dont on peut aussi avoir une idée sur l'hybride de résonance, dans lequel les pointillés représentent l'ensemble des sites sur lesquels les électrons sont délocalisés. Cette représentation existe, mais doit être utilisée avec prudence, car elle ne permet pas de faire le décompte du nombre total d'électrons de valence de la molécule.

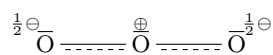


FIGURE 14 – Hybride de résonance de  $O_3$ .

## 2.3 Règles d'écriture des formes mésomères

La délocalisation électronique concerne **exclusivement** les **doublets de type  $\pi$** , c'est-à-dire :

- les paires liantes de type  $\pi$ ,
- certaines paires non liantes, ou électrons célibataires.

Toutes les paires non liantes d'un atome particulier ne sont pas délocalisables. Pour des raisons parfaitement expliquables mais qui sortent du cadre de ce cours, et dans le cas des molécules usuelles, c'est-à-dire dans lesquelles la règle de l'octet s'applique, **il n'y a autour d'un atome donné qu'une seule paire d'électrons délocalisable**<sup>10</sup>. Cependant, si des sous-couches de type d sont impliquées dans la formation des liaisons (par

10. Attention ! Cela ne signifie pas que les doublets  $\pi$  liant soient toujours délocalisés, ou qu'un doublet non liant potentiellement délocalisable le soit nécessairement.

exemple dans les cas d'hypervalence du phosphore ou du soufre), il peut y avoir plus d'un doublet délocalisable autour de l'atome hypervalent.

Étant donné que seuls les doublets  $\pi$  sont répartis différemment d'une forme limite à l'autre, l'écriture des formes mésomères d'une même molécule obéit à certaines règles :

- les formes résonantes ont le même squelette, car les électrons  $\sigma$  ne sont pas affectés par la délocalisation ;
- les formes résonantes ont le même nombre d'électrons de valence, seule leur répartition dans la molécule diffère ;
- les formes résonantes ont la même charge globale, puisque le nombre d'électrons n'est pas modifié.

Pour une molécule donnée, toutes les formes résonantes ne contribuent pas nécessairement autant à la description de la molécule. Certaines sont plus probables que d'autres, c'est-à-dire qu'elles apportent plus d'informations pertinentes sur la localisation des électrons.

Une forme limite a d'autant plus de poids dans la description de la répartition électronique que :

- les atomes respectent la règle de l'octet ou ont une hypervalence compatible avec leur configuration électronique ;
- les charges formelles sont en accord avec les électronégativités des atomes (cette règle n'étant pas prioritaire sur la précédente) ;
- les charges formelles sont les plus petites possibles ;
- les charges formelles, surtout de même signe, sont les plus éloignées possibles.

Par exemple, pour l'ozone, on peut envisager la formule limite ci-dessous. Cependant, l'oxygène central n'y respecte pas la règle de l'octet, et les charges formelles sont élevées. Sa contribution à la description globale de la molécule est faible, voire parfaitement négligeable.



FIGURE 15 – Forme résonante négligeable de l'ozone.

## 2.4 Délocalisation dans les composés hypervalents

Dans l'ion phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ , toutes les liaisons sont équivalentes par mésomérie. En effet, on peut écrire 4 formes résonantes parfaitement équivalentes, dans lesquelles la double liaison est successivement au niveau de chacun des 4 atomes d'oxygène. La considération de l'ensemble des formes mésomères permet d'affirmer que les 3 charges formelles sont également réparties entre les 4 atomes d'oxygène, autrement dit que chacun d'eux est porteur d'une charge formelle  $-3/4$ .

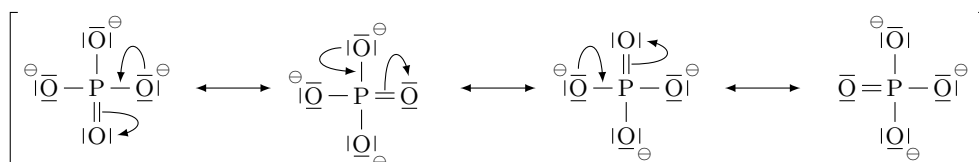


FIGURE 16 – Formes résonantes de l'ion phosphate.

Dans l'ion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ , toutes les liaisons sont équivalentes par mésomérie. On peut écrire 6 formes résonantes équivalentes, correspondant aux 6 manières de positionner les deux doubles liaisons sur les 4 liaisons S-O. La considération de ces 6 formes résonantes permet d'affirmer que les deux charges formelles sont réparties équitablement sur les 4 atomes d'oxygène, dont chacun est donc porteur d'une charge formelle  $-1/2$ .



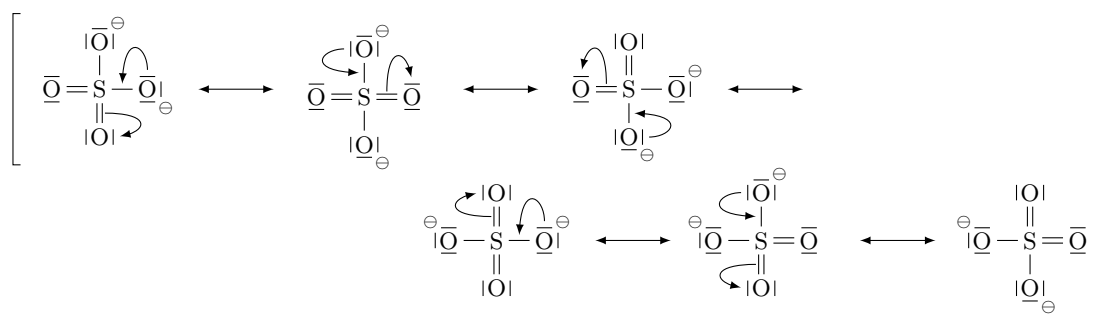


FIGURE 17 – Formes résonantes de l'ion sulfate.

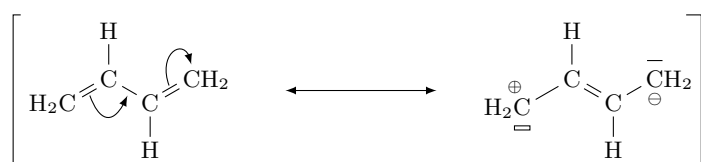
## 2.5 Conjugaison

### 2.5.1 Définition et exemple

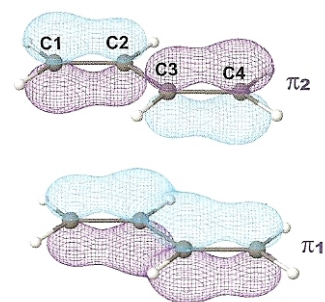
On parle de **conjugaison** dans une molécule lorsqu'une **paire d'électrons  $\pi$**  (liaison  $\pi$  ou doublet non liant délocalisable) est **séparée d'une autre paire d'électrons  $\pi$  ou d'une lacune électronique, par une seule liaison  $\sigma$** . La présence de paires d'électrons conjuguées implique l'existence de formes résonantes.

Les différents types de conjugaison sont nombreux<sup>11</sup> ; les principaux cas de figure sont les suivants, en notant  $n$  un doublet non liant (ou un électron célibataire).

Dans le buta-1,3-diène, la liaison C – C centrale est plus courte qu'une liaison simple C – C. Ceci peut s'interpréter par la mésomérie : deux liaisons  $\pi$  sont conjuguées (conjugaison  $\pi - \pi$ ), d'où l'existence d'une forme limite dans laquelle la liaison centrale est double. Ceci est confirmé par les calculs quantiques, qui prédisent que les 2 doublets  $\pi$  liants ont une probabilité maximale de se trouver dans deux volumes, dont l'un est localisés sur les deux liaisons C – C périphériques, et l'autre sur les trois liaisons C – C, ce qui met bien en évidence d'une part la délocalisation sur les trois liaisons et d'autre part le caractère partiellement double de la liaison centrale.



(a) formes résonantes du butadiène



(b) orbitales moléculaires  $\pi$

FIGURE 18 – Exemple de conjugaison  $\pi - \pi$ .

Dans le chloroéthène, l'atome de carbone ne portant pas le chlore est légèrement chargé négativement. En effet, la liaison  $\pi$  est conjuguée avec un doublet non liant du chlore (conjugaison  $\pi - n$ ), d'où l'existence d'une forme résonante dans laquelle le carbone terminal est chargé.

11. Cette notion de conjugaison a été généralisée dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, qui surpasse la théorie de Lewis.

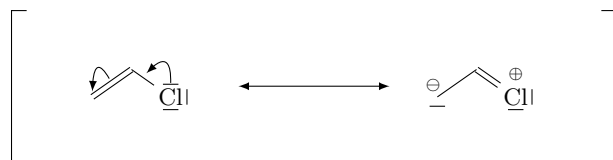


FIGURE 19 – Exemple de conjugaison  $\pi - n$  dans le chloroéthène.

Dans le cation allyle, la liaison  $\pi$  est conjuguée avec la lacune électronique (conjugaison  $\pi - \oplus$ ). Ceci explique que les deux liaisons de cet ion soient équivalentes, et que les deux atomes terminaux soient chargés positivement.

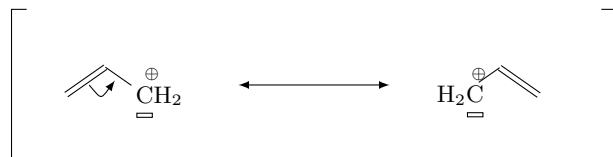


FIGURE 20 – Exemple de conjugaison  $\pi - \oplus$  dans le cation allyle.

Enfin, on peut rencontrer une conjugaison  $n - \oplus$  comme dans le carbocation issu du 2-chloropropane ci-dessous.

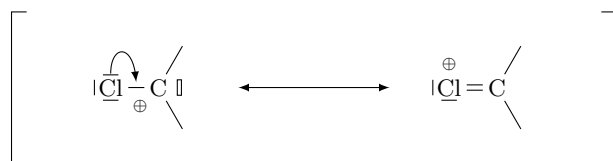


FIGURE 21 – Exemple de conjugaison  $n - \oplus$  dans un carbocation.

## 2.5.2 Aromaticité

L'aromaticité est un cas particulier très important de conjugaison<sup>12</sup>. Certaines molécules, souvent organiques, présentent un **caractère aromatique**. Ces molécules ont des caractéristiques structurales communes :

- elles possèdent une structure cyclique ou polycyclique, au niveau de laquelle elles sont planes ;
- elles possèdent  $4n + 2$  électrons  $\pi$  délocalisés sur toutes les liaisons du cycle,  $n$  étant un entier (éventuellement 0) ; c'est la règle de Hückel.

L'exemple le plus courant est celui du benzène  $C_6H_6$ , molécule plane présentant un cycle à 6 atomes de carbone, et possédant 6 électrons  $\pi$  délocalisés. On peut écrire deux formules résonantes équivalentes du benzène, mais c'est l'hybride de résonance qui décrit le mieux la molécule. Dans ce dernier, le cercle représente les  $4n + 2 = 6$  électrons délocalisés.

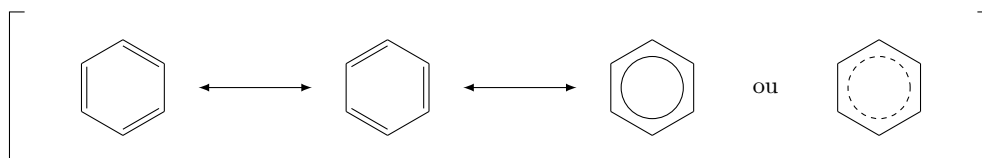


FIGURE 22 – Aromaticité du benzène.

12. La définition exacte de l'aromaticité n'est pas au programme. Cependant, il est important de savoir repérer une structure aromatique, principalement pour ne pas les confondre avec des alcènes.

## 3 Longueur et énergie de liaison

### 3.1 Énergie de liaison

L'énergie de liaison est l'énergie à fournir pour rompre la liaison, c'est-à-dire séparer les deux atomes qui la constituent. De façon évidente, elle est d'autant plus grande que la multiplicité de la liaison augmente.

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ 347 kJ · mol <sup>-1</sup>	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ 602 kJ · mol <sup>-1</sup>	$\text{HC} \equiv \text{CH}$ 836 kJ · mol <sup>-1</sup>
--	--	--

TABLE 1 – Évolution de l'énergie de liaison en fonction de la multiplicité.

On remarque néanmoins qu'une liaison double n'est pas deux fois plus forte qu'une liaison simple. En effet, la liaison  $\pi$  est moins forte que la liaison  $\sigma$  dans une liaison multiple, car le partage des électrons est moins efficace lorsqu'il se fait latéralement que lorsqu'il se fait directement selon l'axe reliant les deux noyaux.

L'ordre de grandeur typique d'une énergie de liaison est de **quelques centaines de kJ · mol<sup>-1</sup>** : autour de 350 kJ · mol<sup>-1</sup> pour la liaison simple C – C dans un alcane. La liaison simple O – O dans un peroxyde est nettement plus fragile, autour de 140 kJ · mol<sup>-1</sup>.

### 3.2 Longueur de liaison

La longueur d'une liaison est la distance moyenne à l'équilibre entre les noyaux des deux atomes de la liaison. Elle diminue quand la multiplicité de la liaison augmente. Ceci peut s'interpréter en remarquant que la liaison covalente tend à rapprocher deux atomes ; cependant, à trop courte distance, la répulsion entre les noyaux devient importante. L'attraction entre les deux atomes l'emporte sur la répulsion à des distances d'autant plus courtes qu'ils sont plus fortement liés, soit d'autant plus courte que la multiplicité de la liaison est grande.

carbone	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ 154 pm	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ 134 pm	$\text{HC} \equiv \text{CH}$ 120 pm
azote	$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$ 145 pm	<i>cis</i> FN = NF 121 pm	$\text{N} \equiv \text{N}$ 109 pm
oxygène	HO – OH 147 pm	O = O 121 pm	

TABLE 2 – Évolution de la longueur de liaison en fonction de la multiplicité.

Plus la multiplicité de la liaison augmente, plus la liaison est courte. Les atomes doivent se rapprocher pour permettre le recouvrement latéral des OA p qui assurent les liaisons  $\pi$ . L'ordre de grandeur des longueurs de liaison est à connaître), typiquement de 100 nm à 150 nm.

Les mesures expérimentales mettent en évidence que les deux liaisons de l'ozone ont une longueur intermédiaire entre des liaisons simples O – O et des liaisons doubles O = O. Ce caractère intermédiaire est bien expliqué par la considération des deux formules résonantes : chaque liaison O – O est simple dans une des formes et double dans l'autre.

molécule	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_3$	$\text{O}_2$
liaison O – O	simple	intermédiaire	double
distance O – O	149 pm	128 pm	121 pm

TABLE 3 – Longueur des liaisons O – O dans des composés oxygénés.

Dans l'ion phosphate, dont les formes résonantes ont été écrites plus haut, les liaisons ont toutes la même longueur intermédiaire entre la longueur d'une liaison simple  $P - O$  et la longueur d'une liaison double  $P = O$ .

On peut retenir le fait général suivant. Si une liaison n'a pas la même multiplicité dans deux formes mésomères, sa longueur réelle est intermédiaire entre les longueurs des liaisons sous laquelle elle apparaît dans ces deux formes mésomère. C'est encore plus intéressant en sens inverse : une longueur de liaison intermédiaire entre la longueur attendue pour une liaison simple et plus une liaison est une preuve expérimentale de la délocalisation. Ainsi, des mesures expérimentales ont montré que le benzène a 6 liaisons identiques de longueur égale à 139 pm. Cette valeur est intermédiaire entre 154 pm (liaison simple  $C - C$ ) et 134 pm (liaison double  $C = C$ ), ce qui met en évidence la délocalisation électronique sur le cycle benzénique.

## 4 Annexe : liste de molécules inorganiques à connaître

Les états physiques sont donnés dans les conditions habituelles (autour de 25 °C et sous environ 1 bar).

<p>dihydrogène H<sub>2</sub> (gaz incolore)</p> $\text{H} - \text{H}$	<p>diazote N<sub>2</sub> (gaz incolore)</p> $ \text{N} \equiv \text{N} $	<p>dioxygène O<sub>2</sub> (gaz incolore)</p> $\bar{\text{O}} = \bar{\text{O}}$
<p>dichlore Cl<sub>2</sub> (gaz irritant verdâtre)</p> $ \bar{\text{Cl}} - \bar{\text{Cl}} $	<p>dibrome Br<sub>2</sub> (liquide corrosif rouge)</p> $ \bar{\text{Br}} - \bar{\text{Br}} $	<p>diode I<sub>2</sub> (solide violet-noir)</p> $ \bar{\text{I}} - \bar{\text{I}} $
<p>eau H<sub>2</sub>O (liquide)</p> $\text{H} - \bar{\text{O}} - \text{H}$	<p>ion oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></p> $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{H} - \bar{\text{O}} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	<p>ion hydroxyde HO<sup>-</sup></p> $\text{H} - \bar{\text{O}}  ^{\ominus}$
<p>dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> (gaz incolore)</p> $\bar{\text{O}} = \text{C} = \bar{\text{O}}$	<p>hydrogénocarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></p> $\begin{array}{c} \text{H} - \bar{\text{O}} - \text{C} - \bar{\text{O}}  ^{\ominus} \\    \\  \text{O}  \end{array}$	<p>carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></p> $\begin{array}{c} \ominus \bar{\text{O}} - \text{C} - \bar{\text{O}}  ^{\ominus} \\    \\  \text{O}  \end{array}$
<p>monoxyde de carbone CO (gaz incolore toxique)</p> $\begin{array}{c}  \text{O} \equiv \text{C}  \\ \oplus \quad \ominus \end{array}$	<p>cyanure d'hydrogène HCN ou acide cyanhydrique (gaz toxique)</p> $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N} $	<p>ammoniac NH<sub>3</sub> (gaz irritant)</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} - \text{N}  \\   \\ \text{H} \end{array}$
<p>chlorure d'hydrogène HCl (gaz incolore irritant)</p> $\text{H} - \bar{\text{Cl}} $	<p>ion cyanure CN<sup>-</sup> (poison)</p> $\begin{array}{c} \ominus \\   \\ \text{C} \equiv \text{N}  \end{array}$	<p>ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup></p> $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} - \text{N}^{\oplus} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
<p>acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (liquide visqueux et corrosif)</p> $\begin{array}{c}  \text{O}  \\    \\ \text{H} - \bar{\text{O}} - \text{S} - \bar{\text{O}} - \text{H} \\    \\  \text{O}  \end{array}$	<p>acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou acide orthophosphorique (liquide)</p> $\begin{array}{c}  \text{O}  \\    \\ \text{H} - \bar{\text{O}} - \text{P} - \bar{\text{O}} - \text{H} \\   \\  \text{O} - \text{H}  \end{array}$	<p>acide nitrique HNO<sub>3</sub> (liquide volatile)</p> $\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\    \\ \text{H} - \bar{\text{O}} - \text{N}^{\oplus} \\   \\  \text{O} ^{\ominus} \end{array}$
<p>sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></p> $\begin{array}{c}  \text{O}  \\    \\ \ominus \bar{\text{O}} - \text{S} - \bar{\text{O}}  ^{\ominus} \\    \\  \text{O}  \end{array}$	<p>phosphate PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></p> $\begin{array}{c}  \text{O}  \\    \\ \ominus \bar{\text{O}} - \text{P} - \bar{\text{O}}  ^{\ominus} \\   \\  \text{O} ^{\ominus} \end{array}$	<p>nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup></p> $\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\    \\ \ominus \bar{\text{O}} - \text{N}^{\oplus} \\   \\  \text{O} ^{\ominus} \end{array}$