

1.3 Représentation de Lewis

C'est un schéma plan qui permet de visualiser les atomes d'une molécule ou d'un ion ainsi que les doublets liants ou non. Afin de l'établir, il est conseillé de suivre la démarche systématique présentée ci-dessous. Pour de rendre cela plus concret, on prendra l'exemple de CH_3O^- :

Protocole de construction du schéma de Lewis :

1. Déterminer le nombre total N_e d'électrons de valence de l'édifice chimique. Il se calcule en utilisant :

$$N_e = \sum_a N_v(a) + z$$

où la somme porte sur tous les atomes a de l'édifice chimique, $N_v(a)$ représente le nombre d'électrons de valence de l'atome a et où z représente le nombre d'électrons supplémentaires ou en défaut dans le cas d'un ion :

$$\begin{array}{ll} z > 0 & \text{si anion} \quad \text{Ex : CO}_3^{2-} \quad z = +2 \\ z < 0 & \text{si cation} \quad \text{Ex : NH}_4^+ \quad z = -1 \end{array}$$

On en déduit le nombre de doublets disponibles : $\frac{N_e}{2}$ si N_e est pair et $\frac{N_e - 1}{2}$ si N_e est impair et il reste alors un électron célibataire.

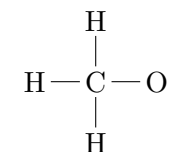
Exemple : CH_3O^- . On sait que $N_v(\text{C}) = 4$, $N_v(\text{O}) = 6$ et $N_v(\text{H}) = 1$. On en déduit : $N_e = 4 + 3 \times 1 + 6 + 1 = 14$. Il y a donc 7 doublets disponibles.

2. Il y a toujours un atome central dans la molécule ou l'ion étudié (dans le programme de MPSI). Les autres atomes sont les atomes externes. Il faut alors faire un schéma où l'atome central est au milieu et les atomes externes autour. Dans le cas où l'édifice

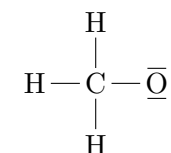
étudié est un acide, l'hydrogène doit être lié à un oxygène si O est présent, sinon (cas d'absence de O), l'hydrogène doit être lié à l'atome central.

On forme ensuite des liaisons simples entre les atomes en utilisant les doublets disponibles.

Exemple : CH_3O^- n'est pas un acide \implies les hydrogènes sont directement liés à l'atome central (qui est ici le carbone C) et pas à l'oxygène. On obtient :



3. On complète ensuite l'octet de chaque atome externe en lui ajoutant le nombre de doublets non liants nécessaires (sauf pour H bien évidemment), puisés dans le stock des doublets disponibles. Pour notre exemple, cela donne :



4. On reporte ensuite tous les doublets disponibles restant et éventuellement l'électron célibataire si N_e est impair sur l'atome central et on examine s'il satisfait la règle de l'octet.

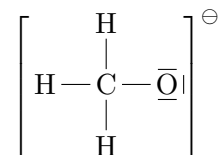
Exemple avec CH_3O^- : il n'y a plus rien à faire ici car tous les doublets disponibles ont été utilisés. On remarque que l'octet de C est complet.

5. Dans le cas où l'octet de l'atome central ne serait pas complet, on envisage une ou plusieurs liaisons multiples en se servant des

doublets non liants sur les atomes externes pour compléter cet octet.

Exemple avec CH_3O^- : rien à faire car c'est fini depuis le point 3.

On termine la représentation de Lewis en entourant l'édifice avec deux crochets et en indiquant sa charge électrique globale.

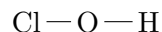


Remarque : à ce stade, la longueur des liaisons ainsi que les angles entre elles importent peu. Le schéma de Lewis est simplement là pour indiquer les liaisons entre les différents atomes.

1.4 Deux autres exemples

Envisageons les édifices : HClO (acide) et H_3PO_3 (diacide, atome central P). On donne : $N_v(\text{Cl})=7$ et $N_v(\text{P}) = 5$.

HClO : étapes 1. et 2. : $N_e = 1 + 7 + 6 = 14 \implies 7$ doublets disponibles. Comme c'est un acide, on lie H avec l'oxygène (O devient automatiquement l'atome central).

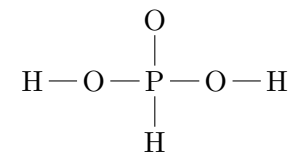


Étape 3. : $|\bar{\text{Cl}}-\text{O}-\text{H}$

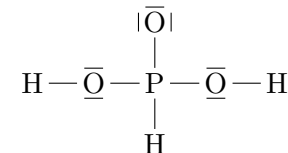
Étape 4. : $|\bar{\text{Cl}}-\bar{\text{O}}-\text{H}$

Le travail est terminé car tous les doublets disponibles ont été utilisés et que l'octet de tous les atomes est complet.

H₃PO₃ : étapes 1. et 2. : $N_e = 3 + 5 + 3 \times 6 = 26 \implies 13$ doublets disponibles. Comme c'est un di-acide, on lie 2 H avec deux oxygènes différents, le troisième hydrogène est reporté sur l'atome central P. Cela donne :



Étape 3 :



Le travail est terminé car tous les doublets disponibles ont été utilisés et que l'octet de tous les atomes est complet.

1.5 Charges formelles

On définit le nombre apparent d'électrons N_a autour de chaque atome de l'édifice en se fondant sur les règles conventionnelles suivantes :

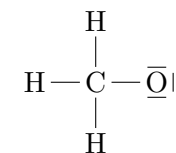
1. Les électrons de tout doublet non liant appartiennent en propre à l'atome.
2. Les électrons d'un doublet liant sont équitablement partagés entre les deux atomes concernés par la liaison.

Attention : cette façon de compter les électrons est différente de celle que l'on utilise pour la règle de l'octet.

La comparaison entre N_a et N_v pour chaque atome donne sa *charge formelle*.

Exemples :

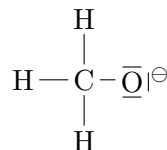
- CH_3O^- :



$N_a(\text{O}) = 7$ et $N_v(\text{O}) = 6$: O a gagné 1 électron et possède une charge formelle \ominus .

$N_a(\text{C}) = 4$ et $N_v(\text{C}) = 4$: il n'y a donc pas de charge formelle sur C (ni sur H d'ailleurs).

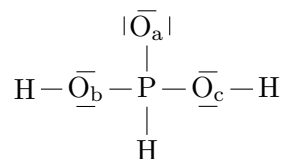
On a donc le schéma de Lewis :



- $\text{HClO} : |\overline{\text{Cl}}|-\text{O}-\text{H}$

$N_a(\text{Cl}) = N_v(\text{Cl}) = 7$ et $N_a(\text{O}) = N_v(\text{O}) = 6$: il n'y a donc pas de charges formelle, ni sur Cl, ni sur O.

- H_3PO_3 . Afin de différencier les 3 oxygènes, on va les indiquer par les lettres a , b et c :

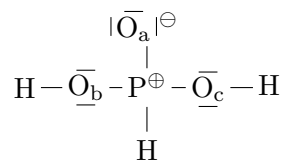


$N_a(\text{O}_a) = 7$ et $N_v(\text{O}_a) = 6$: il y a donc une charge formelle \ominus sur O_a .

$N_a(\text{O}_b) = 6$ et $N_v(\text{O}_b) = 6$ (idem pour O_b) : il n'y a donc pas de charge formelle sur O_b , ni sur O_c (ni sur H d'ailleurs).

$N_a(\text{P}) = 4$ et $N_v(\text{P}) = 5$: P possède une charge formelle positive \oplus .

On a donc le schéma de Lewis :



On peut dégager de ces trois exemples une loi de portée tout à fait générale (et que nous allons admettre) :

La somme des charges formelles C_f des atomes dans un édifice chimique est toujours égale à la charges globale de l'édifice :

$$\sum_a C_f(a) = q \text{ globale}$$

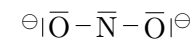
2 Mésonérie

2.1 Définition

Pour une certain nombre de molécules ou d'ions, il y a plusieurs schémas de Lewis possibles. Cela arrive notamment lorsque, à l'étape 4. du protocole, l'atome central ne satisfait pas à la règle de l'octet : il faut alors passer à l'étape 5. mais il arrive que plusieurs possibilités se présentent.

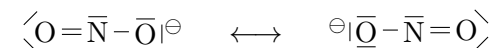
Donnons deux exemples :

- NO_2^- : $N_v(\text{N}) = 5$ et $N_v(\text{O}) = 6$. On calcule $N_e = 5 + 2 \times 6 + 1 = 18$. Il y a donc 9 doublets disponibles. S est l'atome central. Les étapes 1. à 4. du protocole conduisent au schéma ci-dessous :



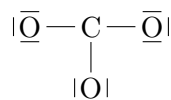
Les deux oxygène satisfont à la règle de l'octet (merci l'étape 3. qui est faite pour cela) mais pas N et il n'y a plus de doublets disponibles.

D'après le point 5. il faut envisager de former des liaisons doubles en déplaçant un doublet non liant d'un des oxygènes. Cela donne deux possibilités, selon le O que l'on choisit :

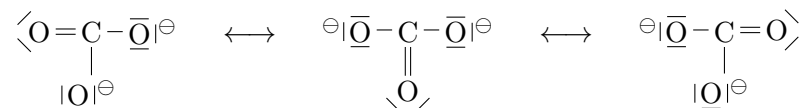


Ces deux représentations de Lewis s'appellent des *formes mésomères* (on peut aussi les appeler *formules limites* ou bien encore *structures de résonance*). La molécule évolue continûment entre ces deux formes limites au cours du temps.

- CO_3^{2-} : $N_v(\text{O}) = 4$ et $N_v(\text{C}) = 6$. On a donc $N_e = 4 + 3 \times 6 + 2 = 24$, ce qui donne 12 doublets disponibles. C est l'atome central. Les points 1. à 4. du protocole conduisent ici à :



Il ne reste plus de doublets disponibles et l'octet de l'atome central C n'est pas complet. Pour le compléter, il faut créer des liaisons doubles en utilisant un doublet non liant sur un des trois atomes d'oxygène. Ceci laisse trois possibilités :



Ici de même, au cours du temps, l'ion évolue constamment entre ces trois formes mésomères.

2.2 Conséquences sur les longueurs et les énergies de liaison

Reprenons l'exemple de NO_2^- . Nous avons dit qu'au cours du temps, la molécule passait constamment d'une forme limite à l'autre. Cela a pour conséquence que chacune des liaisons entre N et O évolue constamment entre une liaison simple et une liaison double.

Cela signifie donc que ces liaisons ont des propriétés intermédiaires entre celles des liaisons simples et celles des liaisons doubles tant au niveau des longueurs que des énergies de liaison. On constate en effet expérimentalement que :

Longueur de liaison

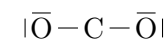
$$d(N = O) < d(N, O)_{\text{dans NO}_2^-} < d(N - O)$$

Énergie de liaison

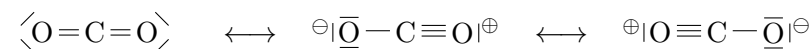
$$E(N - O) < E(N, O)_{\text{dans NO}_2^-} < E(N = O)$$

2.3 Formes mésomères les plus probables

Prenons l'exemple de la molécule CO_2 . L'application des étapes 1. à 4. du protocole conduit à la formule :



ce qui épuise tous les doublets disponibles. L'étape 5. conduit ensuite aux trois formules suivantes :



$$\sum_a |C_f(a)| = 0 \qquad \sum_a |C_f(a)| = 2 \qquad \sum_a |C_f(a)| = 2$$

où nous avons indiqué la somme des valeurs absolues des charges formelles, ce qui est un moyen de recenser toutes les charges formelles, aussi bien négatives que positives.

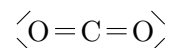
Cependant, toutes ces structures ne sont pas équivalentes car certaines d'entre elles sont plus *stables* que les autres, c'est à dire énergétiquement favorisées. Ainsi la molécule passera beaucoup plus de temps dans les formes plus stables et la probabilité de les observer sera plus grande aussi : on parle donc aussi de *configurations plus probables*.

Les formes les plus stables sont sélectionnées à l'aide des deux règles ci-dessous :

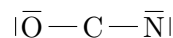
Règle 1 : Les représentations de Lewis qui décrivent les configurations les plus stables d'un édifice chimique sont celles qui possèdent *le moins de charges formelles possibles*.

Règle 2 : S'il reste encore plusieurs formes mésomères suite à l'application de la règle 1, les plus stables seront celles qui attribuent les charges négatives aux atomes les plus électronégatifs et les charges positives aux atomes les moins électronégatifs.

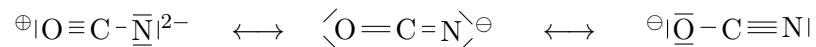
Ainsi, l'application de la Règle 1 conduit pour CO_2 à une seule forme la plus probable :



Autre exemple : prenons l'ion OCN^- dont l'atome central est C. On calcule : $N_e = 6 + 4 + 5 + 1 = 16$ ce qui donne 8 doublets disponibles. L'application des étapes 1. à 4. conduit à :



et l'étape 5. conduit aux trois formes mésomères :



$$\sum_a |C_f(a)| = 3 \qquad \sum_a |C_f(a)| = 1 \qquad \sum_a |C_f(a)| = 1$$

Selon la Règle 1, les formules les plus stables seront la seconde et la troisième. La Règle 2 indique ensuite que la formule la plus probable sera la troisième puisque O est plus électronégatif que N.

3 Limites de la règle de l'octet

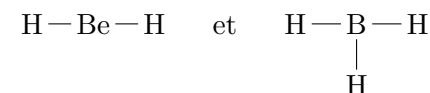
3.1 Contre-exemples

La règle de l'octet pour l'atome central est une règle simple mais qui ne reflète pas totalement la réalité. Seul un traitement par la

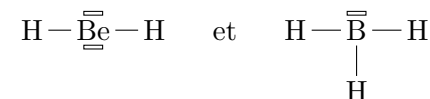
mécanique quantique permet d'expliquer véritablement la liaison chimique. De ce fait, il y a des exceptions à cette règle, qui sont loin d'être isolées.

Exemples :

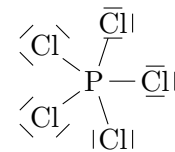
1. On connaît les molécules suivantes : BeH_2 et BH_3 . Or $\text{Be}(Z=4)$ (config. électronique $1s^2 2s^2$) possède 2 électrons de valence et $\text{B}(Z=5)$ (config. $1s^2 2s^2 2p^1$) possède 3 électrons de valence. Les schémas de Lewis de ces deux molécules sont :



Il manque donc 2 paires d'électrons pour que l'octet de Be soit complet et 1 paire pour que celui de B soit complet : on parle de *doublets manquants* et on les symbolise par un rectangle, ce qui donne :



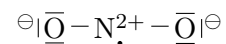
2. On a découvert la molécule PCl_5 dont l'atome central est P. Le nombre total d'électrons de valence de cette molécule est $N_e = 5 + 5 \times 7 = 40$, ce qui donne 20 doublets disponibles. Son schéma de Lewis est alors :



P est donc entouré de 10 électrons ! On dit qu'il est *hypervalent*.

3. Cas de NO_2 : $N_e = 5 + 2 \times 6 = 17$, ce qui donne 8 doublets et 1 électron célibataire que l'on doit reporter sur l'atome central

selon l'étape 4. du protocole. La règle de l'octet ne pourra donc jamais être satisfaite pour N. Les étapes 1. à 4. conduisent donc à :



3.2 Changement de l'étape 5

Que faire alors ?

- De façon générale, seuls les atomes de la fin de la deuxième période du tableau périodique, c'est à dire C, N, O doivent satisfaire au mieux à la règle de l'octet (et encore, ce n'est pas toujours possible : cas de l'électron célibataire de NO_2).
- À partir de la troisième période, les atomes deviennent souvent hypervalents : cas de Si, P, S. Dans ce cas la règle de l'octet pour l'atome central n'est plus nécessairement vérifiée et les seules règles à appliquer sont de minimiser le nombre de charges formelles de l'édifice et d'attribuer les charges $-$ aux atomes les plus électronégatifs et les charges $+$ à ceux qui sont le moins électronégatifs.

Cela donne le schéma opératoire de la FIGURE 1 :

3.3 Exemples

Donner les schémas de Lewis de H_2S , N_2 , SO_2 et SO_4^{2-} . On donne le nombre d'électrons de valence :

$$N_v(\text{H}) = 1 \quad N_v(\text{S}) = 6 \quad N_v(\text{O}) = 6 \quad \text{et} \quad N_v(\text{N}) = 5$$

- H_2S : $N_e = 2 \times 1 + 6 = 8$ ce qui donne 4 doublets disponibles. Les étapes 1. à 4. donnent :

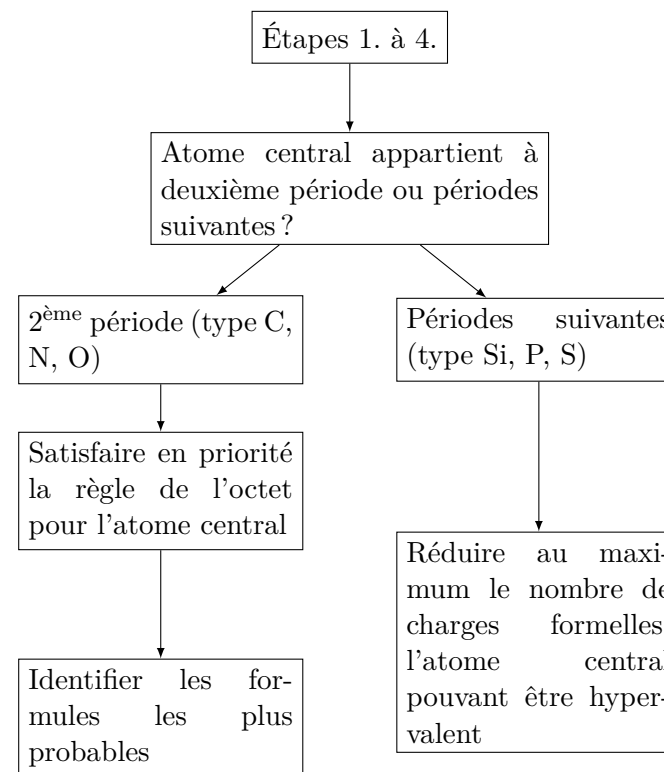
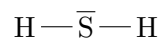
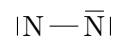


FIGURE 1 – Séquence pour trouver les formules de Lewis les plus probables pour un édifice chimique.

Il n'y a ensuite plus rien à faire car l'octet de S est complet mais surtout le nombre de charges formelles est le plus petit possible car S pourrait être hypervalent.

- N_2 : $N_e = 2 \times 5 = 10$ ce qui donne 5 doublets disponibles. Il n'y a pas d'atome central à proprement parler ici mais en prenant le

N de gauche comme atome central, les étapes 1. à 4. donnent :



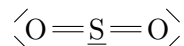
N doit impérativement satisfaire la règle de l'octet, ce qui n'est pas réalisé pour le N de gauche. L'étape 5. conduit alors à la formule ci-dessous, sans aucune charge formelle :



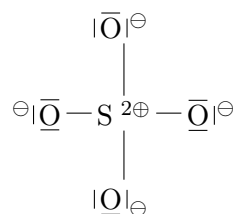
- SO_2 : $N_e = 6 + 2 \times 6 = 18$ ce qui donne 9 doublets disponibles. Les étapes 1. à 4. conduisent à :



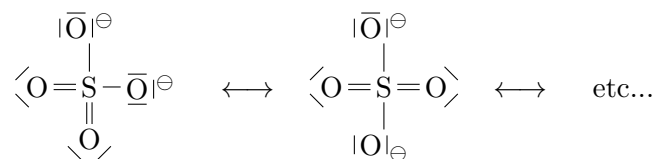
Ici S peut être hypervalent et il faut réduire au minimum le nombre de charges formelles, ce qui peut être réalisé avec la formule suivante :



- SO_4^{2-} : $N_e = 6 + 4 \times 6 + 2 = 32$ ce qui donne 16 doublets disponibles. Les étapes 1. à 4. conduisent à :



Ici, S satisfait pour le moment à la règle de l'octet mais il y a beaucoup trop de charges formelles et S peut très bien être hypervalent. Dans ce cas nous envisageons plutôt les formules suivantes :



Il y a ici plusieurs formes mésomères qui s'obtiennent en permutant les positions des deux liaisons doubles. Le nombre de charges formelles est réduit au minimum qui est ici de 2 charges négatives en raison de la charge globale de l'ion.

On en déduit aussi que, dans cet édifice, les liaisons entre O et S sont intermédiaires entre liaisons simples et liaisons doubles, du point de vue de la longueur de liaison comme de l'énergie de liaison.