

CTM – Chapitre D

Structure des entités chimiques

I - Atomes et éléments

I.1 - Entités chimiques

Au niveau microscopique la matière est constituée d'entités chimiques définies par les éléments auxquels appartiennent leurs nucléides (atomes ou noyaux) ainsi que par leurs structures électroniques. Cf Cours CTM-A.

I.2 - Nucléides

Un atome est une entité chimique constitué d'un seul noyau et d'un nombre d'électrons égal au nombre de protons. Il est donc neutre électriquement, contrairement aux anions et aux cations qui ont respectivement plus et moins d'électrons que de protons.

En première approche, l'atome peut-être modélisé par :

- un *noyau* sphérique central de diamètre de l'ordre de 10^{-15} m dans lequel est concentrée presque toute la masse de l'atome et qui est chargé positivement. Le noyau est constitué de *nucléons* :
 - des neutrons en nombre N , qui ne portent pas de charge,
 - des protons en nombre Z , qui portent la charge élémentaire indivisible $+e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

Z est appelé numéro atomique.

$A = Z + N$ est le nombre de masse de l'atome.

La masse d'un proton ou d'un neutron est $m_n \approx m_p \approx 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg.

- des électrons, de charge élémentaire indivisible $-e$ et de masse $m_e \approx 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg ; ils occupent un espace de dimension très grande devant celle du noyau (diamètre environ 10^{-10} m). L'ensemble est souvent appelé « cortège électronique de l'atome ». L'atome est toujours électriquement neutre et contient donc Z électrons.

L'étude de la structure du cortège électronique relève de la chimie, l'étude du noyau est du domaine de la physique nucléaire.

Tous les nucléides ayant un *même nombre* Z de protons appartiennent au même élément. Deux nucléides qui appartenant au même élément mais ayant des *nombres de masse A différents, donc des nombres de neutrons différents* sont des isotopes. À chaque élément, c'est-à-dire à chaque valeur de Z , est associé un symbole. L'écriture symbolique d'un élément de symbole X est :



I.3 - Structures électroniques

La structure électronique d'un atome ou d'un ion est la donnée des différents états physiques (énergie, distance moyenne au centre du noyau, géométrie du volume occupé dans l'espace, propriétés magnétiques, etc.) de chacun des électrons. On distingue généralement deux types d'électrons dans une structure électronique :

- les *électrons de cœur* possèdent les énergies les plus faibles et sont en moyenne les plus proches du centre du noyau (d'où leur nom) ;
- les *électrons de valence* possèdent les énergies des énergies plus élevées et sont en moyenne plus éloignés du centre du noyau.

De nombreuses propriétés chimiques et physiques de la matière sont interprétables ou prévisibles si on connaît la structure électronique de valence des nucléides qui la constituent.

1.4 - Électronégativité des atomes

Dans les corps composés (constitués de plusieurs éléments chimiques), les données expérimentales indiquent une distribution non symétrique des charges dans les édifices. Ceci illustre le fait que tous les atomes n'ont pas la même aptitude à retenir les électrons de valences.

L'**électronégativité** est une grandeur sans dimension, associée à un élément, qui caractérise sa propension à attirer à lui les électrons d'une liaison covalente qu'il forme avec un autre élément. Il existe plusieurs échelles, construites de façon empirique (comme l'échelle de PAULING, notée χ_P ou l'échelle d'ALLRED-ROCHOW, notée χ_{AR}) (cf tableau 1.1). Plus la valeur attribuée à un élément est élevée, plus celui-ci retient les électrons de valence.

	H	Li	Be	B	C	N	O	F	S	Cl
χ_P	2,20	0,98	1,57	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	2,58	3,16
χ_{AR}	2,20	0,97	1,47	2,01	2,50	3,07	3,50	4,10	2,44	2,83

TABLE 1.1 – Échelles d'électronégativité de PAULING et d'ALLRED-ROCHOW pour quelques éléments

Si deux éléments A et B forment une liaison covalente et que $\chi(A) > \chi(B)$, les électrons formant la liaison seront en moyenne plus proches de A que de B. L'élément ayant l'électronégativité la plus élevée est le fluor ($\chi_p(F) = 3,98$), celui ayant l'électronégativité la plus faible le Césium ($\chi_p(Cs) = 0,8$).

Loi : Électronégativité et tableau périodique

Dans le tableau périodique, l'électronégativité augmente :

- sur une ligne donnée (période), de gauche à droite ;
- sur une colonne donnée, de bas en haut.

II - Classification périodique

II.1 - Historique

En 1869, Dimitri MENDELEÏEV publie une classification périodique des éléments, dans laquelle il classe les éléments connus à l'époque selon les deux principes suivants :

- les éléments sont ordonnés par masse atomique croissante,
- les éléments ayant des propriétés chimiques voisines sont rangés dans une même colonne, appelée « groupe ».

Sa classification laisse apparaître des vides, correspondants à des éléments non encore découverts (Gallium, Scandium, Germanium). Le grand succès de cette classification périodique a été de permettre de prévoir les propriétés chimiques de ces éléments avant même leur découverte.

Néanmoins, la volonté de ranger les éléments aux propriétés chimiques voisines dans une même colonne, amène MENDELEÏEV à faire des inversions dans l'ordre des masses atomiques : par exemple le Tellure ($127,6\text{ g mol}^{-1}$) et l'Iode ($126,9\text{ g mol}^{-1}$) doivent être inversés pour être classés dans le bon groupe.

II.2 - Présentation générale de la classification moderne

Le principe de construction de la classification périodique des éléments moderne à 18 colonnes est basé sur la configuration électronique des atomes et le classement se fait selon les principes suivants :

Propriété : Tableau périodique

- les éléments sont classés par *numéro atomique Z* croissant,
- les éléments dont les atomes ont une *même structure électronique de valence* sont rangés dans une *même colonne*,
- les lignes sont appelées *périodes*, numérotées par un entier non nul *n* et tous les éléments d'une période ont la même configuration électronique de cœur.

Tableau périodique des éléments

18

1	H 1+ 1.00794 Hydrogène	2
3	4 Be 2+ 9.01218 Lithium	5 Fe 3+ 55.941 Fer
11	12 Mg 2+ 24.305 Magnésium	13 Al 3+ 26.9815 Aluminium
19	20 Ca 2+ 40.078 Calcium	21 Sc 3+ 44.9559 Scandium
37	38 Sr 2+ 87.62 Strontium	22 Ti 4+ 47.9567 Titanium
55	56 Rs 2+ 137.33 Radium	23 V 5+ 50.9405 Vanadium
87	88 Fr 1+ (223.0254) Francium	24 Cr 3+ 51.9861 Chrome
		25 Mn 4+ 54.9845 Manganèse
		26 Fe 2+ 55.845 Fer
		27 Co 3+ 58.9322 Cobalt
		28 Ni 3+ 58.69 Nickel
		29 Cu 2+ 63.546 Cupronickel
		30 Zn 2+ 65.38 Zinc
		31 Ga 3+ 69.723 Gallium
		32 Ge 4+ 72.63 Germanium
		33 As 3- 74.9216 Arsenic
		34 Se 2- 78.926 Sélénium
		35 Br 1- 79.904 Brome
		36 Kr 1- 83.83 Krypton
		37 Te 2- 127.80 Tellure
		38 At 1- (209.9824) Astate
		39 Rs 2+ (222.0176) Radon
		40 Y 3+ 88.9059 Yttrium
		41 Nb 4+ 92.964 Nobium
		42 Tc 4+ 93.9727 Technetium
		43 Mo 5+ 95.96 Molybdène
		44 Ru 4+ 106.42 Rhodium
		45 Pd 2+ 102.9055 Palladium
		46 Ag 1+ 107.8682 Argent
		47 Cd 2+ 112.41 Cadmium
		48 In 3+ 114.82 Indium
		49 Sn 2+ 118.710 Stannum
		50 Pb 2+ 119.82 Plomb
		51 Sb 5+ 121.76 Antimoine
		52 Bi 3+ 121.710 Bismuth
		53 Te 2- 127.80 Tellure
		54 Rs 1- (126.9045) Iode
		55 Rs 2+ (208.9824) Polonium
		56 Bi 3+ 121.76 Bismuth
		57 Pb 2+ 120.72 Plomb
		58 Tl 1+ 124.383 Thallium
		59 Hg 2+ 195.08 Méthérique
		60 Re 4+ 196.965 Osmium
		61 Os 2+ 192.22 Osmium
		62 Pt 2+ 195.08 Platine
		63 Au 1+ 196.965 Or
		64 Hg 1+ 200.59 Méthérique
		65 Dy 3+ 151.96 Gadolinium
		66 Tb 3+ 157.25 Terbium
		67 Ho 3+ 162.50 Dysprosium
		68 Er 3+ 164.904 Erbium
		69 Tm 3+ 165.9342 Thulium
		70 Yb 3+ 173.05 Ytterbium
		71 Lu 3+ 174.967 Lutécium
		72 Hf 4+ 178.49 Hafnium
		73 Ta 5+ 180.9479 Tantale
		74 W 6+ 183.84 Tungstène
		75 Re 5+ 186.207 Rhénium
		76 Os 5+ 190.2 Osmium
		77 Pt 4+ 192.22 Platine
		78 Au 1+ 195.08 Or
		79 Hg 1+ 196.965 Méthérique
		80 Ag 1+ 196.965 Argent
		81 Pb 2+ 207.2 Plomb
		82 Tl 1+ 204.383 Thallium
		83 Hg 2+ 200.59 Méthérique
		84 Bi 3+ 210.76 Bismuth
		85 Po 4+ (208.9824) Polonium
		86 Rs 1- (209.9824) Astatine
		87 Rs 2+ (222.0176) Radon
		88 Rs 3+ (223.0254) Radium
		89 Rs 4+ (224.0254) Radium
		90 Rs 5+ (225.0254) Radium
		91 Rs 6+ (226.0254) Radium
		92 Rs 7+ (227.0254) Radium
		93 Rs 8+ (228.0254) Radium
		94 Rs 9+ (229.0254) Radium
		95 Rs 10+ (230.0254) Radium
		96 Rs 11+ (231.0254) Radium
		97 Rs 12+ (232.0254) Radium
		98 Rs 13+ (233.0254) Radium
		99 Rs 14+ (234.0254) Radium
		100 Rs 15+ (235.0254) Radium
		101 Rs 16+ (236.0254) Radium
		102 Rs 17+ (237.0254) Radium
		103 Rs 18+ (238.0254) Radium

Les masses atomiques entre parenthèses sont celles des isotopes connus les plus stables.

57 La	58 Ce 3+ 140.12 Lanthane	59 Pr 3+ 140.9077 Praseodyme	60 Nd 3+ 144.24 Néodyme	61 Pm 3+ (144.9128) Protactinium	62 Sm 3+ (150.36) Samarium	63 Eu 3+ (151.96) Europium	64 Gd 3+ 157.25 Gadolinium	65 Tb 3+ 158.9254 Terbium	66 Dy 3+ 162.50 Dysprosium	67 Ho 3+ 164.904 Erbium	68 Er 3+ 165.9342 Thulium	69 Tm 3+ 167.26 Lutécium	70 Yb 3+ 173.05 Ytterbium	71 Lu 3+ 174.967 Lutécium
89	90 Th 4+ (227.0254) Actinium	91 Pa 5+ 231.0359 Protactinium	92 U 6+ 238.0254 Uranium	93 Np 5+ 237.0482 Neptunium	94 Pu 6+ (244.0642) Plutonium	95 Am 3+ (243.0614) Americium	96 Cm 3+ (247.0703) Curium	97 Bk 3+ (247.0703) Berkélium	98 Cf 3+ (251.0736) Californium	99 Es 3+ (252.0828) Einsteinium	100 Fm 3+ (257.0954) Fermium	101 Md 3+ (259.0954) Mendelevium	102 No 3+ (260.1054) Nobélium	103 Lr 3+ (260.1054) Larmontium

© Laure Ghia 2012

FIGURE 1.1 – Exemple de classification périodique des éléments.

II.3 - Structure en blocs

On peut distinguer des *blocs* qui correspondent chacun à des structures électroniques de valence différentes :

- bloc s : colonnes 1 et 2 (alcalins et alcalino-terreux) plus Hélium He,
- bloc p : colonnes 13 à 18 (moins hélium),
- bloc d : colonnes 3 à 12 (métaux de transition¹),
- bloc f : lignes des terres rares¹.

Les colonnes regroupent tous les éléments dont les atomes ont la même structure électronique de valence dans leur configuration la plus stable. Comme ce sont ces électrons qui sont responsables des propriétés chimiques associées aux éléments, tous les éléments d'une même colonne ont des propriétés chimiques voisines. Une colonne constitue une *famille chimique* (alcalins, gaz noble, halogènes, etc.).

Pour des raisons de commodité de présentation, la classification est limitée à 18 colonnes et les *terres rares* sont rangées à part.

II.4 - Nombre d'électrons de valence des atomes des blocs s et p

La première période ne contient que deux éléments, l'hydrogène et l'hélium, et on retient :

Loi : Électrons de valence pour $n = 1$

- Un atome d'hydrogène a un seul électron de valence.
- Un atome d'hélium a deux électrons de valence.

Les périodes de $n > 1$ commencent par deux éléments du bloc s (colonnes 1 et 2) et finissent par six éléments du bloc p (colonnes 13 à 18). On retient :

Loi : Électrons de valence pour $n > 1$

- Pour le bloc s, un atome a autant d'électrons de valence que le numéro de sa colonne.
- Pour le bloc p, un atome a autant d'électrons de valence que le numéro de sa colonne moins 10.

Il faut connaître les éléments des deux premières périodes.

Colonne	Élément	Symbole	Famille	Nombre d'électrons de valence d'un atome
1	Hydrogène	H	-	1
18	Hélium	He	Gaz nobles	2
1	Lithium	Li	Alcalins	1
2	Bérylrium	Be	Alcalino-terreux	2
13	Bore	B	-	3
14	Carbone	C	-	4
15	Azote	N	-	5
16	Oxygène	O	-	6
17	Fluor	F	Halogènes	7
18	Néon	Ne	Gaz nobles	8

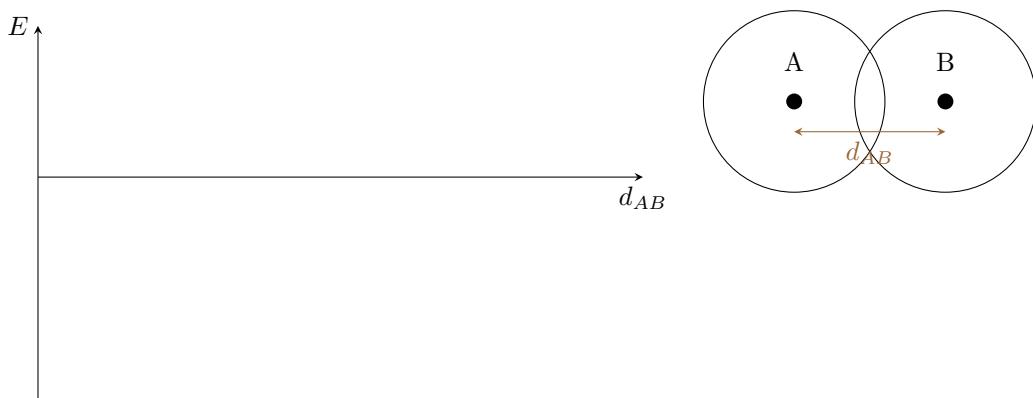
III - Liaisons intramoléculaires

III.1 - Introduction

Lorsque deux atomes sont mis en présence, il se manifeste deux sortes d'interactions :

- des forces de répulsion entre charges de même signe (entre leurs nuages électroniques et aussi entre leurs noyaux) lorsque les deux atomes sont proches l'un de l'autre (interaction à courte distance) ;
- des forces d'attraction lorsque la distance entre les deux atomes devient plus grande.

1. Les éléments des périodes 4, 5, 6 et 7 dont les configurations électroniques sont intermédiaires à celles des blocs s et p sont appelés *métaux de transition*.



S'il existe une liaison chimique stable formée par ces deux atomes, il existe une distance interatomique particulière à laquelle les deux effets se compensent, c'est une *position d'équilibre* (cuvette de potentiel) dans laquelle les deux atomes ont tendance à se placer naturellement et à demeurer. On dit alors qu'ils sont liés.

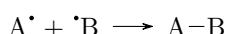
La molécule formée par les deux atomes a alors toujours une énergie inférieure à la somme de celle des atomes : elle est plus stable que les atomes séparés. Il faut fournir de l'énergie au système pour rompre la liaison (c'est une évolution endothermique). *A contrario*, lorsque la liaison se forme, le système perd de l'énergie (c'est une évolution exothermique).

La formation ou la rupture des liaisons intramoléculaires est une transformation chimique : il y apparition de nouvelles entités chimiques.

III.2 - Liaison covalente

La **liaison covalente** est assurée par la mise en commun par les atomes de deux électrons pour former un *doublet d'électrons* liés. Le doublet est représenté par un trait. *Ce doublet provient toujours des électrons de valence*.

Par exemple, si A et B mettent en commun chacun un électron (représenté par un point), alors l'équation suivante représente la formation d'une liaison covalente entre A et B.



III.3 - Caractéristique d'une liaison covalente

a - Longueur de liaison

- c'est la distance moyenne qui sépare les deux noyaux liés,
- la distance est d'autant plus courte que la liaison est multiple,
- elle est également d'autant plus courte que l'énergie de la liaison est grande.

La table 1.2 donne la distance entre atomes dans quelques molécules.

Liaison	H_2	O_2	N_2	F_2	Cl_2	HF	HCl	HBr
$d_{AB}(\text{pm})$	75	121	110	142	199	92	127	141
Liaison NN		NH_2-NH_2			$\text{HN}=\text{NH}$		$\text{N}\equiv\text{N}$	
$d_{NN}(\text{pm})$	145			125		110		
Liaison CC		CH_3-CH_3			$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$		$\text{HC}\equiv\text{CH}$	
$d_{NN}(\text{pm})$	154			134		120		

TABLE 1.2 – Distances interatomiques observées dans quelques molécules

Propriété : Ordre de grandeur

L'ordre de grandeur d'une longueur de liaison est la centaine de picomètres : $100 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ m}$.

b - Énergie de liaison

- Il s'agit de l'énergie qu'il faut fournir pour rompre la molécule en deux radicaux libres portant chacun la moitié des électrons de la liaison. La molécule et les radicaux sont supposés à l'état gazeux. La réaction $A-B(g) \rightarrow A^\cdot(g) + B^\cdot(g)$ consomme l'énergie de liaison.
- L'énergie d'une liaison est d'autant plus grande que la longueur de liaison est courte.
- Contrairement à ce que son nom semble indiquer, il ne s'agit pas d'une énergie mais d'une *énergie molaire* : quantité nécessaire pour rompre une mole de la molécule. Elle s'exprime donc en $J\ mol^{-1}$, ou plus souvent en $kJ\ mol^{-1}$.

La table 1.3 donne l'énergie de liaison dans quelques molécules diatomiques.

Liaison	H_2	O_2	N_2	F_2	Cl_2	HF	HCl	HBr
$D_{AB}(kJ\ mol^{-1})$	432	494	942	155	240	565	428	362

TABLE 1.3 – Énergie de liaison dans quelques molécules

Propriété : Ordre de grandeur

L'ordre de grandeur d'une énergie de liaison est de quelques centaines de kilojoules par mole : $10^2\ kJ\ mol^{-1}$.

IV - Schéma de Lewis des molécules et ions

Ce modèle, élaboré au début du vingtième siècle par le chimiste américain Gilbert Newton LEWIS a pour objectif d'établir les formules des molécules et des ions en précisant la nature et la position des liaisons covalentes entre les différents éléments qui la constituent.

IV.1 - Décompte des électrons de valence

Pour déterminer le nombre total des électrons de valence N_v d'une entité chimique donnée, on additionne les électrons de valence des atomes qui constituent l'entité. Si l'entité est un anion (respectivement un cation), il faut en outre additionner (respectivement soustraire) autant d'électrons que l'ion porte de charges élémentaires.

IV.2 - Représentation et vocabulaire

Les électrons de valence sont regroupés par deux. Un ensemble de deux électrons est appelé **doublet d'électrons**. Pour représenter symboliquement un doublet, on utilise un tiret (un trait). S'il y a un nombre impair d'électrons de valence, alors il y a un électron qui n'est pas dans un doublet, et qui est représenté par un point (on parle alors d'électron non-apparié ou électron célibataire).

Exemples :

- atome de néon, 8 électrons de valence, 4 doublets, représentation : $|\underline{\text{Ne}}|$;
- atome de lithium, 3 électrons, 1 doublets et 1 électron non-apparié ; $\dot{\text{Li}}$

On distingue deux types de doublets :

- les doublets liants, c'est-à-dire deux électrons mis en commun par deux atomes pour former une liaison covalente,
- les doublets non-liants, qui ne sont pas mis en commun.

Exemple : molécule de dichlore, 14 électrons de valence, 7 doublets non-liants, 1 doublet liant, représentation



IV.3 - Règle de l'octet

Les structures électroniques les plus stables sont celles des atomes de gaz nobles, qui occupent la dernière colonne de la classification périodique (colonne 18).

Dans une molécule ou dans un ion polyatomique, il y a formation de liaisons covalentes par mise en commun d'électrons de valence afin que chaque nucléide soit entouré d'autant d'électrons de valence qu'un atome de gaz noble, c'est-à-dire afin qu'il soit entouré de 8 électrons de valence.

Loi : Règle de l'octet

Une fois la structure établie, chaque nucléide est entouré au total de quatre doublets électroniques (liants ou non-liants).

Remarques :

- les éléments hydrogène et hélium tendent à acquérir la structure de valence d'un atome d'hélium, c'est-à-dire deux électrons, on parle alors pour eux seuls de règle du duet,
- les *radicaux libres*, sont des entités chimiques portant un électron célibataire (comme l'atome neutre Na^+ par exemple) et sont donc des entités qui ne respectent pas la règle de l'octet.

IV.4 - Valence

Définition : Valence

La valence d'un atome est *le nombre de liaisons covalentes qu'il doit former pour respecter la règle de l'octet dans une entité*.

Si N_v est le nombre des électrons de valence de l'atome, sa valence V est donnée par la règle de l'octet :

$$V = 8 - N_v \text{ pour } 2 < Z < 18$$

Remarques :

- Les gaz nobles ont une valence nulle puisque, ayant déjà la configuration électronique la plus stable, aucune mise en commun d'électrons n'est nécessaire pour les stabiliser.
- L'hydrogène H est monovalent, il ne forme qu'une seule liaison.
- Pour les 4^e et 5^e périodes ($Z > 18$), les prévisions sont beaucoup plus délicates à établir en raison de l'apparition du bloc *d*. Pour les éléments du bloc *d*, la règle de l'octet y est peu respectée et la notion de valence inopérante. On utilise parfois la règle des 18 électrons, avec la notion d'hypervalence $V_h = 18 - N_v$.

Application : Valence

Donner la valence des atomes des éléments suivants : Al, C, B, P, S, Cl, O, Si, F, N.

IV.5 - Charge formelle

Définition : Charge formelle

La **charge formelle** est la charge arbitraire portée par un nucléide dans une entité et résultant de la *différence entre le nombre d'électrons de valence d'un atome du même élément et le nombre d'électrons qui lui sont attribués dans l'entité* compte tenu du décompte suivant :

- les *doublets d'électrons liants* sont considérés comme *partagés à part égale* entre les deux atomes qu'ils lient et *ne comptent donc que pour un électron pour chaque nucléide lié* ; la liaison covalente constitue évidemment un doublet liant ;
- les doublets non-liants appartiennent au nucléide sur lequel ils sont localisés et comptent pour deux électrons.

Remarques :

- Compte tenu de ce décompte, la charge formelle est *toujours un multiple entier de la charge élémentaire e*. On représente généralement ces charges formelles par une charge cerclée \oplus ou \ominus .
- La règle de décompte des doublets liants n'est pas la même pour la règle de l'octet et pour la charge formelle.
- La somme des charge formelle portées par tous les éléments d'une entité est égale à la charge totale de l'entité (donc 0 pour une molécule neutre).

IV.6 - Méthodologie (qui souffre d'exceptions)

Pour déterminer le schéma de Lewis d'une entité dont on connaît la formule brut, on procède en suivant les étapes suivantes :

Propriété : Méthode pour établir le schéma de Lewis

1. Déterminer le nombre total d'électrons de valence N_v de l'entité.
2. Déterminer le nombre D de doublets à placer par $D = N_v/2$. Si D n'est pas entier c'est qu'il existe un électron non-apparié.
3. Repérer le nucléide central de l'entité, et les nucléides externes (H souvent lié à O, à l'atome central sinon).
4. Relier par des liaisons simples le nucléide central aux nucléides externes.
5. Compléter les octets des nucléides externes.
6. Avec les éventuels doublets restants, compléter l'octet du nucléide central ou former des liaisons multiples.
7. À partir de cette structure de base, vérifier que la règle de l'octet est appliquée pour chaque nucléide. Si non, déplacer des doublets pour que cela soit le cas.
8. Attribuer les charges formelles éventuelles.

Remarques :

- on n'envisagera pas de liaison O–O à quelques exceptions près : O₂, H₂O₂ et les molécules appelées *peroxydes* ;
- l'hydrogène étant monovalent, il n'est jamais l'atome central...
- on pourra utiliser la valence d'un élément pour déterminer le nombre de liaisons qu'il aura tendance à établir.

Application : Schémas de Lewis de H₂O, CO₂ et Cl₂

Application : Schémas de Lewis des l'ions hydroxyde HO[–] et oxonium H₃O⁺

Application : Schémas de Lewis des ions NH_4^+ et CH_3O^- (dérivé de CH_4)**Lacune électronique**

Certaines entités peuvent présenter un déficit d'électrons, ce qui empêche de respecter la règle de l'octet. On l'indique par un rectangle vide remplaçant le doublet manquant au niveau de l'élément déficient en électrons.

Application : Schémas de Lewis de BH_3 et AlCl_3 **IV.7 - Mésomérie**

Lorsque plusieurs représentations de Lewis sont possibles pour une même entité chimique, on parle de formes mésomères. La réalité chimique de l'entité est une sorte de combinaison des différentes représentations de Lewis et on parle alors de *liaisons délocalisées*. Sans rentrer dans le détail du traitement de la mésomérie, on peut retenir que le poids statistique des différents mésomères peut être évalué comme suit (par ordre d'importance décroissant du critère) :

1. De deux mésomères dont un seul vérifie la règle de l'octet, c'est ce dernier qui est très largement le plus probable.
2. Pour deux mésomères qui vérifient la règle de l'octet, le plus probable est celui pour lequel la somme des valeurs absolues des charges formelles est minimale.
3. Pour deux mésomères vérifiant la règle de l'octet et dont la somme des valeurs absolues des charges formelles est identique, le plus probable est celui dont les charges formelles sont portées par l'atome en accord avec son électronégativité (charge formelle négative sur l'atome le plus électronégatif, charge formelle positive sur l'atome le moins électronégatif).

Remarques :

- Ces règles souffrent de nombreuses exceptions. Par exemple, pour AlCl_3 , la forme avec lacune électronique vue précédemment, dans laquelle la règle de l'octet n'est pas respectée au niveau de Al est plus probable que la forme où un atome de chlore engage une double liaison avec l'aluminium. Dans cette dernière configuration, la règle de l'octet est respectée, mais elle introduit des charges formelles : \ominus sur Al et \oplus sur un Cl, ce qui, en plus de faire apparaître des charges formelles « inutiles », est défavorable du point de vue de l'électronégativité ($\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{Al})$).
- Les différentes formes mésomères possibles ne sont pas figées : l'entité oscille constamment entre elles. Cela engendre un déplacement des électrons au niveau de l'entité et donc l'apparition d'un *courant électrique intramoléculaire*.

- Des formes mésomères peuvent exister même entre des atomes identiques. Pour mieux visualiser cette situation, on peut imaginer que ces atomes sont des isotopes différents : les électrons peuvent alors se répartir différemment sans changer la nature chimique des atomes.

Application : trouver toutes les représentations de Lewis possibles pour l'ion nitrite NO_2^-

Application : Formes mésomères du monoxyde de carbone CO et de l'ozone O_3

Électron non apparié

Application : Formes mésomères du monoxyde d'azote NO

IV.8 - Hypervalence

À partir de la 3^e période de la classification périodique, les atomes d'une molécule peuvent s'entourer de plus de 8 électrons de valence. Ce phénomène s'appelle l'hypervalence. En pratique, les atomes de phosphore P et de soufre S peuvent s'entourer de 4,5 ou 6 paires de valence et les atomes d'halogène (Cl, Br, I) de 4 à 8 paires de valence. Le phénomène d'hypervalence est en revanche totalement exclus pour les éléments de la 2^e période.

Hypervalence forcée/nécessaire

L'hypervalence peut parfois être rendue nécessaire par la structure même de la molécule.

Application : hexafluorure de soufre (SF_6) et pentachlorure de phosphore (PCl_5)

Pour ces deux molécules, des analyses spectroscopiques montrent que le soufre et le phosphore sont les atomes centraux, tous les autres étant liés avec ceux-ci.

Hypervalence préférable

Dans d'autres cas, l'hypervalence est juste préférentielle : il existe plusieurs schémas de Lewis possibles, certains sans hypervalence, la forme avec hypervalence est alors une des formes mésomères de la molécules

Application : Schéma de Lewis de l'acide sulfurique H_2SO_4

L'atome de soufre est central. Des analyses spectroscopiques montrent que la liaison entre S et O sont plus courtes que celles entre S et OH, ce qui mène à présager qu'il s'agit de liaisons doubles.