

2.7 Composés présentant des électrons célibataires

Le monoxyde d'azote NO possède $N_V = 5+6 = 11$ électrons de valence. Cette molécule présente donc 5 paires de valence et un **électron célibataire**. Le nombre impair d'électrons dans la molécule a pour conséquence qu'il est impossible de satisfaire la règle de l'octet pour tous les atomes. De nombreuses représentations sont possibles, mais la plus satisfaisante est celle qui présente le moins de charges formelles ou de lacune électroniques, qui sont des facteurs d'instabilité. La représentation la plus satisfaisante découle naturellement de la représentation de LEWIS des atomes.

2.8 Dépassement de la règle de l'octet : hypervalence

À partir de la troisième période, des composés hypervalents peuvent être rencontrés, c'est à dire que certains atomes s'entourent de plus d'un octet d'électrons.

C'est le cas, par exemple, de la molécule SF₆, pour laquelle des analyses spectroscopiques montrent que ce composé ne comporte que des liaisons soufre-fluor. Le soufre est donc entouré de 6 atomes de fluor, soit 6 paires d'électrons.

Ceci s'explique par le fait que la couche de nombre quantique principal $n = 3$ contient non seulement des orbitales $3s$, $3p$ mais aussi des orbitales $3d$ qui sont proches en énergie et qui peuvent être utilisées pour former des liaisons. Les éléments de la troisième période ont donc $1 + 3 + 5 = 9$ orbitales atomiques pouvant contenir autant de paires électroniques.

Remarque : L'hypervalence n'est jamais rencontrée pour les éléments des deux premières périodes car les couches quantiques $n = 1$ et $n = 2$ ne possèdent pas d'orbitales d et les orbitales atomiques $1s$, $2s$ et $2p$ sont énergétiquement trop loin des orbitales $3d$ pour que ces dernières puissent être utilisées pour former des liaisons.

2.9 Molécules possédant des atomes du bloc d

Il est possible d'utiliser le modèle de LEWIS pour représenter des molécules contenant des atomes du bloc d . Il faut cependant garder à l'esprit que cette représentation ne représente pas forcément correctement les propriétés physico-chimiques de ces molécules.

2.10 Représentation de LEWIS et réactivité chimique

Le modèle de LEWIS permet simplement d'expliquer et de justifier certains aspects de la structure et de la réactivité des ions et des molécules.

Pourquoi le trihydrure de bore réagit-il facilement avec l'ion hydruure H^- alors que l'eau réagit facilement avec un proton H^+ ?

3 MÉSOMÉRIE

Nous avons vu précédemment, que pour certaines molécules, plusieurs représentations de LEWIS sont possibles. Même si certaines structures de LEWIS représentent mieux les propriétés chimiques expérimentalement observées, c'est l'ensemble de ces formes, appelées **formes mésomères**, qui représente au mieux la répartition des électrons de valence dans le composé.

3.1 Formes mésomères et délocalisation des électrons

Prenons comme exemple le dianion de l'acide carbamique HNC_2^- (anion carbamate). Plusieurs formes mésomères permettent de décrire cette molécule dans le modèle de LEWIS. Or l'ensemble de ces formes représentent un seul et même composé. Pour cette raison, on adopte une représentation particulière : les différentes formes mésomères sont représentées entre crochets et séparées par des flèches doubles.

Le fait d'utiliser plusieurs formes mésomères, au lieu d'une seule, pour représenter cette molécule permet de mettre en évidence le fait que les électrons et les deux charges formelles négatives ne sont pas localisés sur deux atomes en particulier mais sur trois atomes (N, O, O) : on parle de **délocalisation des électrons**.

D'autres formes de LEWIS pourraient être dessinées pour représenter cette molécule, mais elles sont négligées car jugées peu satisfaisantes pour décrire l'ion réel. Pour représenter les formes mésomères satisfaisantes, il faut tenir compte de quelques règles :

1. Les formes mésomères qui représentent le mieux la réalité sont celles qui font respecter la **règle de l'octet** au plus grand nombre d'atomes de la molécule (en particulier pour les atomes de la deuxième période de la classification périodique).
2. Les formes mésomères qui représentent le mieux la réalité sont celles qui font apparaître le **moins de séparation de charge** (charges formelles). Il est donc judicieux d'utiliser l'**hypervalence** pour les atomes de la troisième période et au-delà.
3. Les formes mésomères qui représentent le mieux la réalité sont celles qui attribuent les **charges formelles négatives** aux atomes **les plus électronégatifs** et les **charges formelles positives** aux atomes **les plus électropositifs** (les moins électronégatifs).

3.2 Symbole de mouvement électronique

Pour représenter la délocalisation des électrons dans une molécule, on utilise le symbole des mouvements électroniques pour passer d'une forme mésomère à une autre.

3.2.1 Mouvement d'un doublet électronique

Pour symboliser la délocalisation d'un doublet électronique, on utilise une **flèche courbe**. **Cette flèche part toujours d'un doublet électronique** et va vers un atome, une lacune, ou une liaison.

3.2.2 Mouvement d'un électron célibataire

Pour symboliser la délocalisation d'un doublet électronique, on utilise une **flèche courbe à demi-pointe**. **Cette flèche part toujours d'un électron célibataire** et va vers un atome, une lacune, ou une liaison. Dans ce dernier cas, pour former une liaison, il a besoin d'être accompagné d'un second électron célibataire.

3.3 Systèmes conjugués

L'existence d'une liaison multiple dans une molécule ou un ion se traduit par l'existence de plusieurs formes mésomères pour modéliser le composé. Si l'**insaturation** constituée par cette double liaison est reliée à un atome lui aussi insaturé, ou encore possédant un doublet non liant, alors la mésomérie peut s'étendre sur plus de deux atomes de la molécule, comme nous l'avons vu sur les exemples de l'ion carbamate ou l'ion carbonate. Un tel système est appelé **conjugué**.

Les systèmes conjugués ont des propriétés physico-chimiques particulières :

- Les électrons du système conjugué sont délocalisés sur l'ensemble des atomes participants.
- La conjugaison est un facteur de stabilité.
- Les systèmes fortement conjugués absorbent souvent les radiations du domaine visible (les molécules sont donc souvent colorées).
- Les distances interatomiques dans un système conjugué se situent entre la longueur d'une liaison simple ($d_{C-C} = 151 \text{ pm}$ et la longueur d'une liaison double ($d_{C=C} = 133 \text{ pm}$).

Les composés aromatiques sont des **systèmes conjugués cycliques plans** comportant $4n + 2$ électrons délocalisés. C'est le cas, par exemple, du **benzène**. Ces composés aromatiques sont particulièrement stables.