

# Chapitre 5: La liaison chimique

Poly cours page 13 à 18

- **Connaissances indispensables :**
- Définitions : liaison chimique ; énergie de liaison ; distance de liaison ; électronégativité
- Notion d'orbitale moléculaire (OM).
- diagramme d'OM
- Recouvrements  $\sigma$  et  $\pi$ .
- Modèle de Lewis : règle de l'octet, valence d'un atome, hypervalence.
- Les règles VSEPR.
- **Savoir faire :**
- Ecriture de représentations de Lewis.
- Identifier l'atome central d'une molécule.
- Déterminer une charge formelle.
- Appliquer les règles VSEPR.
- Savoir utiliser la représentation de Cram des molécules.

# Introduction

- La plupart du temps, les atomes ne restent jamais isolés, ils s'associent entre eux pour former des édifices plus ou moins complexes : les molécules (de 2 à quelques milliers d'atomes), ou les solides.
- Cependant, une liaison ne se forme pas toutes les fois qu'un atome en rencontre un autre.

Ex :  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$

mais pas  $\text{H} + \text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_3$  pourquoi ?

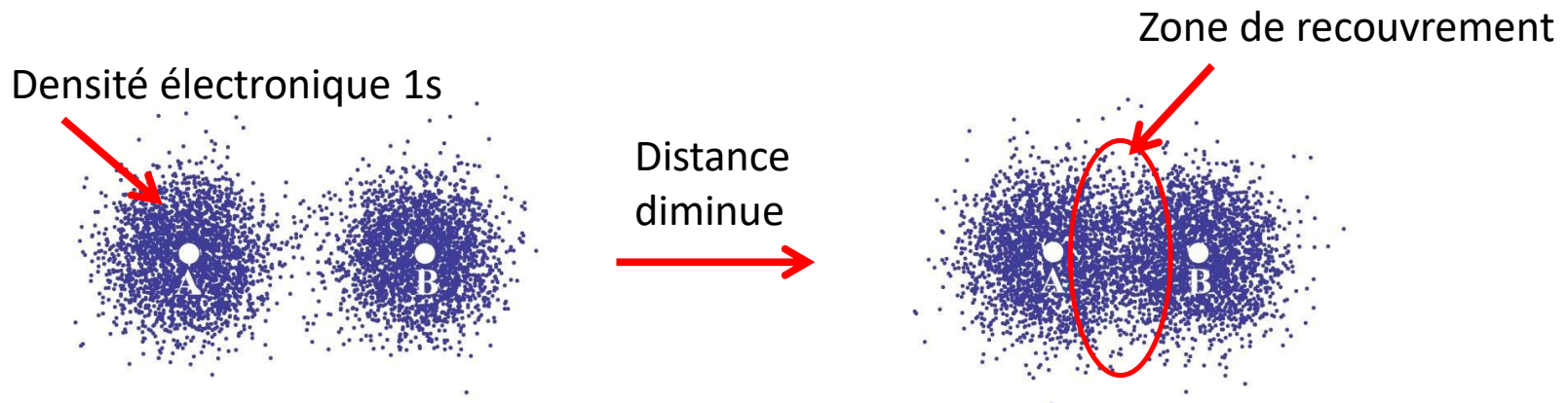
But du cours :

- Qu'est-ce qu'une liaison chimique ?
- Théorie de la mécanique quantique: Cas de  $\text{H}_2$
- Extension aux autres molécules
- Modèle empirique: modèle de Lewis
- Géométrie des molécules: VSEPR

# 1. La molécule H<sub>2</sub> (page 13)

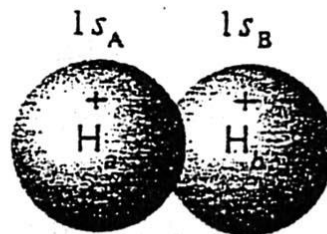
## Notion d'orbitale moléculaire (OM):

- Dans le modèle quantique, la liaison se forme par le **recouvrement d'orbitales atomiques** (OA).
- Ces orbitales fusionnent pour former des **orbitales moléculaires** (OM) qui englobent les deux noyaux.
- On peut voir cela comme le résultat de l'interpénétration des nuages électroniques des atomes pour donner un nuage électronique commun aux deux atomes.
- A partir de deux O.A., il est formé deux O.M.: une **liante** et une **antiliante**.



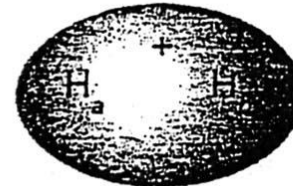
# ORBITALES MOLECULAIRES DE $H_2$ : COMBINAISONS LIANTE ET ANTI-LIANTE

page 13



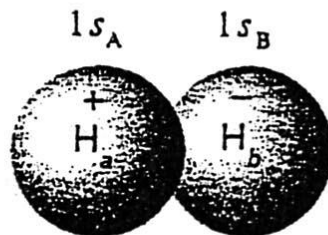
$$1s_A + 1s_B$$

=



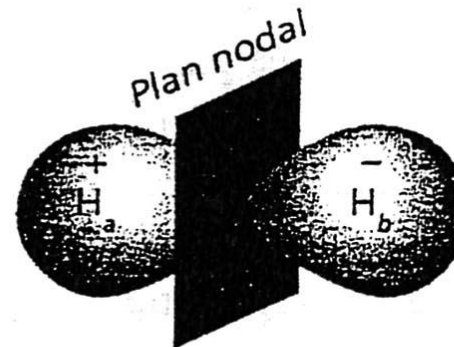
$$\sigma_g 1s$$

$\sigma$  OM liante



$$1s_A - 1s_B$$

=



$$\sigma_u^* 1s$$

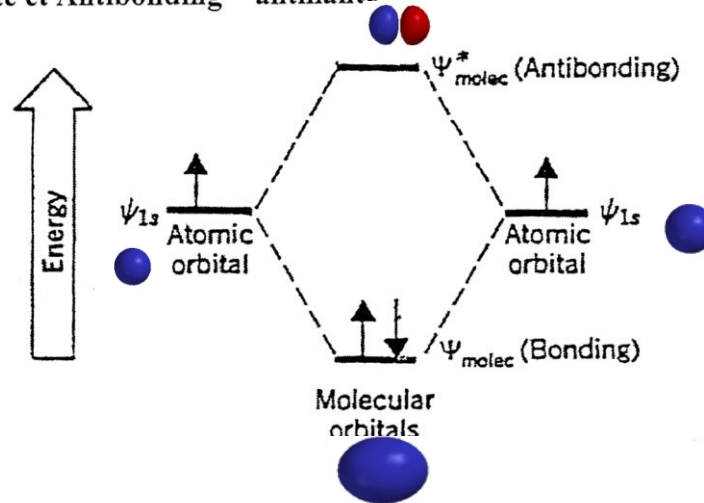
$\sigma^*$  OM antiliante

La combinaison des deux orbitales  $1s$  donne deux orbitales moléculaires : une liante ( $\sigma 1s$  ou  $\sigma_g 1s$ ) et l'autre, antiliante ( $\sigma^* 1s$  ou  $\sigma_u 1s$ ).

# DIAGRAMME D'ORBITALES MOLECULAIRES POUR H<sub>2</sub>

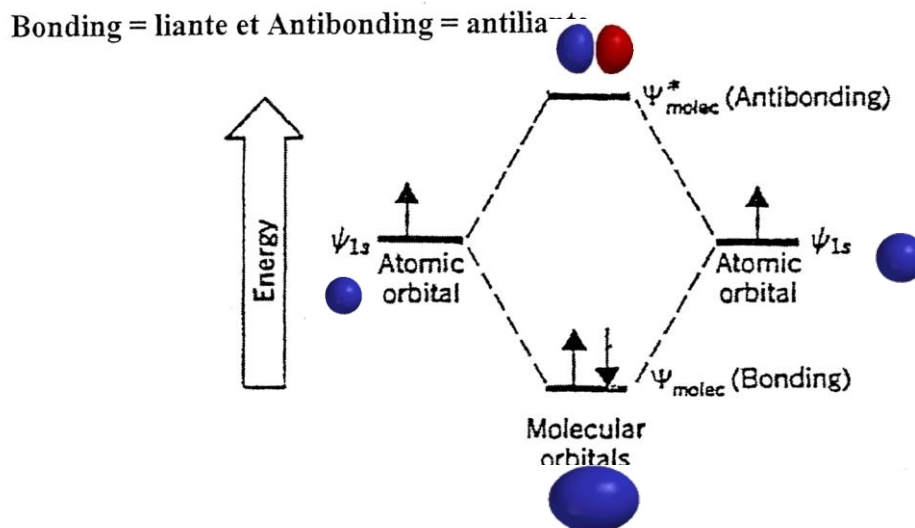
## (Page 14)

Bonding = liante et Antibonding = antiliante



- Les OM et leurs énergies décrivent l'état d'un électron dans la molécule.
- L'OM  $\sigma$  : probabilité de présence de l'électron forte entre les deux noyaux. Son occupation par des électrons stabilise la molécule: on dit qu'elle est **liante**.
- L'OM  $\sigma^*$  : probabilité de présence de l'électron nulle entre les deux noyaux: on a un **plan nodal**. Dans ce cas l'écran électronique est trop léger entre les noyaux chargés positivement pour s'opposer à la force de répulsion qu'ils exercent l'un sur l'autre. Son occupation par des électrons déstabilise la molécule: on dit qu'elle est **antiliante**.

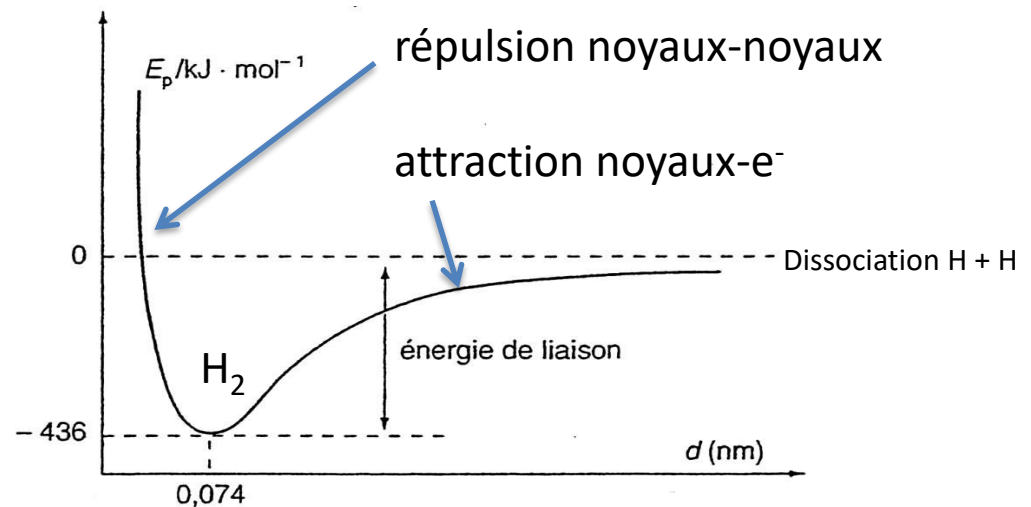
# Configuration électronique de H<sub>2</sub> (Page 14)



- Pour les molécules, le principe de remplissage est analogue à celui établi pour les atomes. On commence par remplir les OM de plus basse énergie en y mettant deux électrons au maximum (Pauli), etc...
- Dans le cas de H<sub>2</sub> on place donc les deux électrons dans l'orbitale  $\sigma$  liante. On obtient ainsi la configuration :  $\sigma^2$
- Cette configuration confère à H<sub>2</sub> une énergie inférieure à celle de deux atomes H séparés : on a une molécule H<sub>2</sub> stable. Ici, la liaison chimique est une paire électronique localisée entre deux noyaux.

# Courbe d'énergie potentielle de H<sub>2</sub>

- L'énergie des OM varie avec la distance entre les noyaux, donc l'énergie totale de la molécule aussi. On peut tracer **l'énergie électronique totale où les deux électrons sont pris en compte** en fonction de la distance  $d$  entre les noyaux de H<sub>2</sub>: on obtient **l'énergie potentielle d'interaction** de deux atomes H.
- La séparation des noyaux au minimum de la courbe correspond à la longueur de la liaison de la molécule.
- Def: **De** est **l'énergie de liaison**, c'est l'énergie qu'il faut apporter pour casser la liaison. On l'appelle aussi **énergie de dissociation**.



Variation de l'énergie potentielle du système formé par deux atomes d'hydrogène, en fonction de la distance de leurs noyaux.

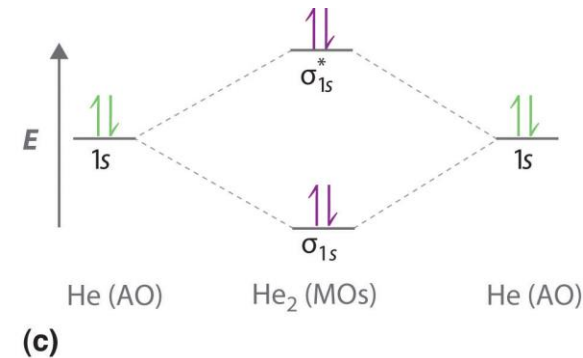
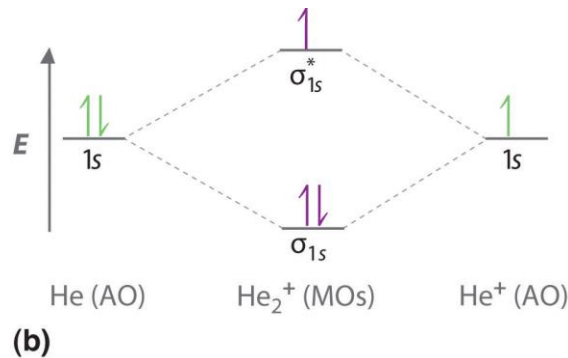
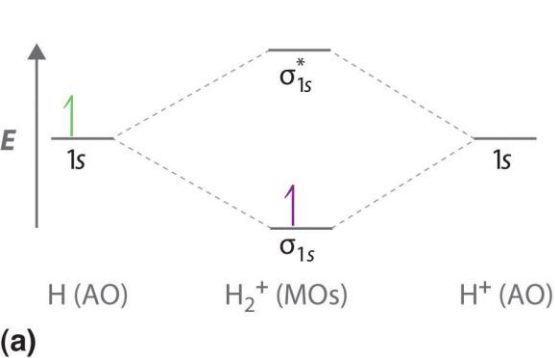
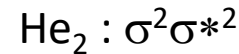
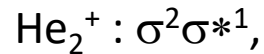
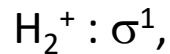
Par le jeu des attractions et des répulsions qui se manifestent entre deux atomes, il existe une distance pour laquelle l'énergie potentielle du système qu'ils forment est minimale. Deux atomes qui sont parvenus à cette distance forment une molécule. Ils ne peuvent être séparés que si on fournit un travail égal à l'énergie de liaison.

$$D_e = 2E(\text{H}) - E(\text{H}_2)$$



## 2. Cas de $\text{H}_2^+$ , $\text{He}_2^+$ et $\text{He}_2$

- On utilise le même diagramme d'OM que pour  $\text{H}_2$  (combinaison des orbitales 1s).
- $\text{He}_2$  n'existe pas,  $\text{He}_2^+$  et  $\text{H}_2^+$  ont des longueurs de liaison plus grandes que  $\text{H}_2$  et des  $D_e$  plus faibles.
- Si les OMs liantes et antiliantes sont occupées, il y a un effet de compensation pour l'énergie électronique totale.
- Il faut plus d'électrons décrits par des OM liantes que d'électrons décrit par des OM antiliante pour que la molécule existe.
- Configurations électroniques:



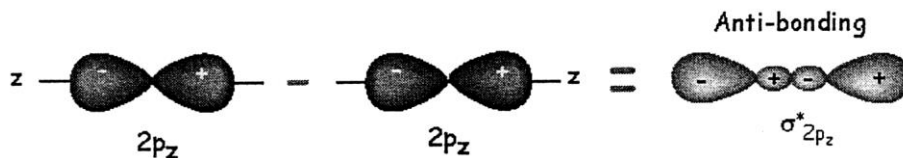
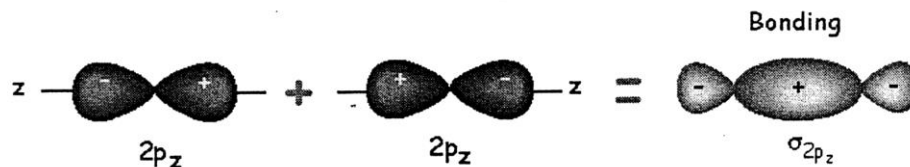
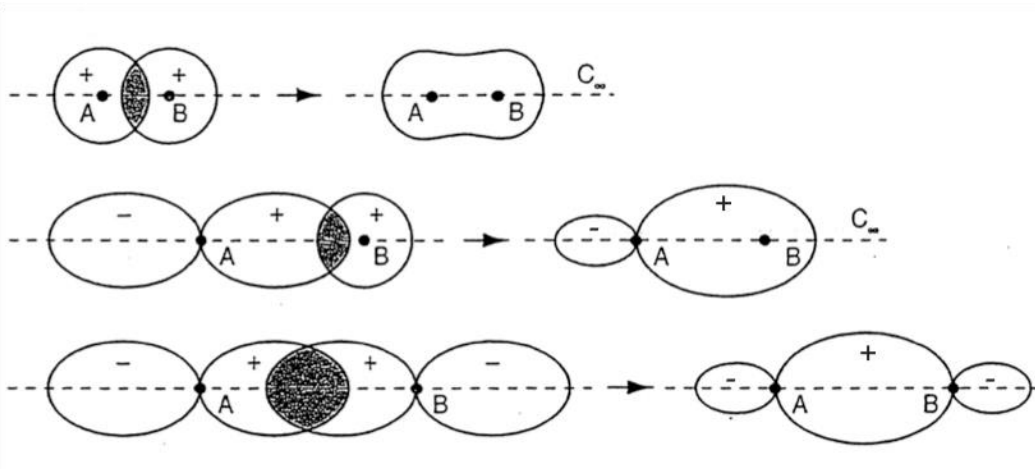
### 3. Les recouvrements $\sigma$ et $\pi$

- La théorie des OMs est plus difficile à mettre en oeuvre pour décrire des liaisons impliquant des atomes autres que H ou He, car ce sont les orbitales de la couche de valence des atomes qui vont fusionner pour donner les orbitales moléculaires.
- Par exemple, les atomes de la 2<sup>ème</sup> période du tableau périodique possèdent des orbitales s et p dans leur couche de valence.
- Donc s'il y a formation d'une liaison entre deux atomes des deux premières périodes, A et B, il y aura recouvrement entre les orbitales :

$$(s_A ; s_B), (s_A ; p_B), (p_A ; s_B) \text{ et } (p_A ; p_B)$$

- Du fait de la nature directionnelle des orbitales p, il est possible de regrouper ces mélanges en deux types de recouvrements (deux types d'orbitales moléculaires).
- Chaque recouvrement donnera une OM liante et une antiliante.

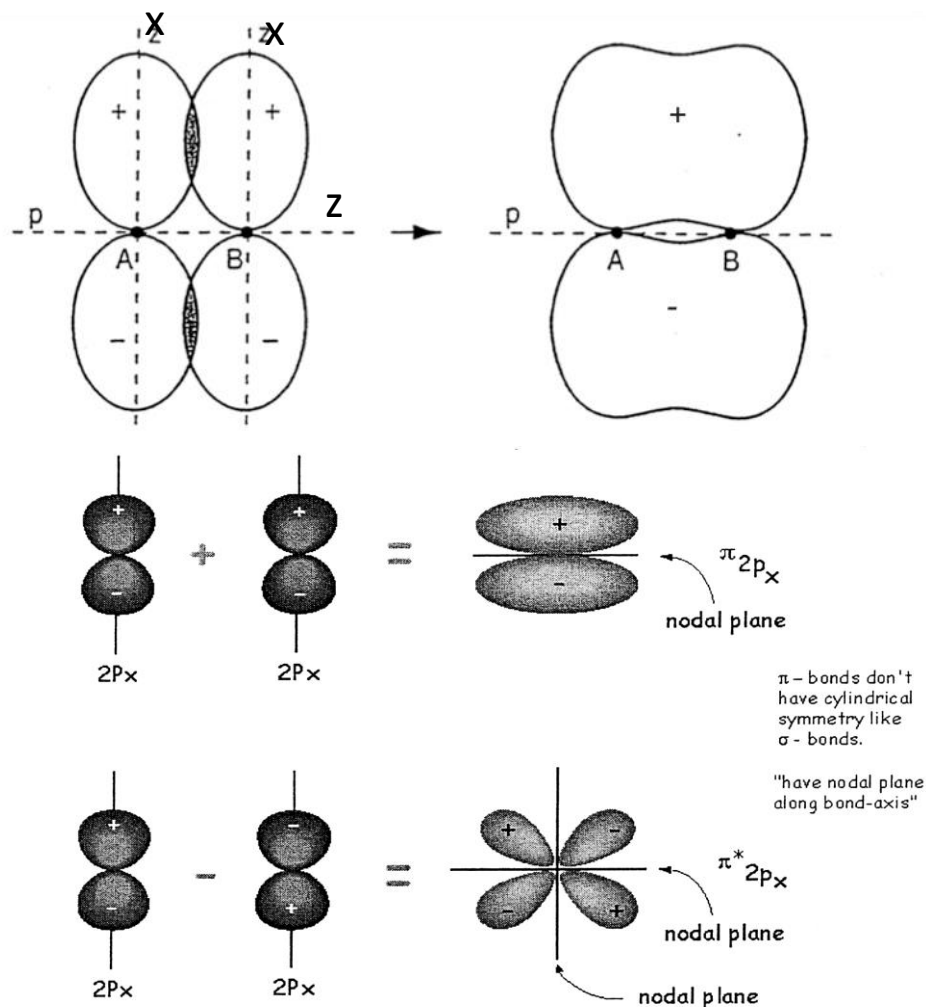
# Recouvrement axial (page 16)



- Mélange entre les OA qui ont une symétrie de révolution autour de l'axe de la liaison z : OA s et  $p_z$  pour former des OM  $\sigma$
- S'il y a plus d' $e^-$  liants que d' $e^-$  antiliants de type  $\sigma$ , on parle de liaison  $\sigma$ .
- Les liaisons  $\sigma$  forment le "squelette" de la molécule.

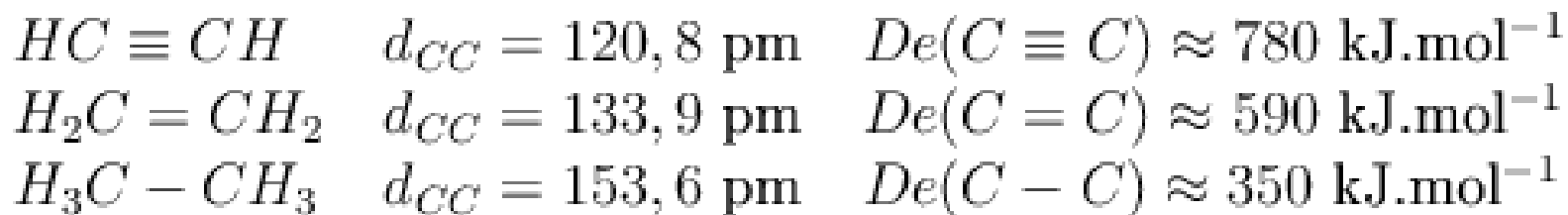
# Recouvrement latéral (page 17)

- Mélange entre les OA qui ont une symétrie de révolution perpendiculaire à l'axe de la liaison  $z$  :  $p_x$ ,  $p_y$  pour former des **OM  $\pi$**
- S'il y a plus d'e- liants que d'e- antiliants de type  $\pi$ , on parle de liaison  $\pi$ .
- Les liaisons  $\pi$  n'existent que s'il y a une liaison  $\sigma$ , l'ensemble donne **une liaison multiple**.
- La liaison  $\pi$  gêne la libre rotation d'une liaison.  
 $De(\sigma) > De(\pi)$
- les deux types de liaison n'ont pas la même réactivité.



## 4. Energies de liaisons (tableaux p15)

- Les concepts d'énergies de liaison et longueurs de liaison s'étendent à toute liaison entre atomes.
- Plus l'énergie de liaison est grande, plus la longueur de la liaison est courte et plus la molécule est dite stable.
- Lorsqu'il y a des liaisons multiples (donc  $\sigma$  et  $\pi$ ) : pour les casser il faut casser la liaison  $\pi$  et la liaison  $\sigma$  donc l'énergie totale  $De$  de la liaison est de l'ordre de la somme des deux « liaisons ».



# 5. Modèle de Lewis

- La théorie décrivant la liaison chimique est difficile à mettre en œuvre.
- De façon pratique et utile pour décrire les mécanismes de formation et rupture des liaisons en chimie organique et en chimie minérale, on peut passer à un modèle plus simple :

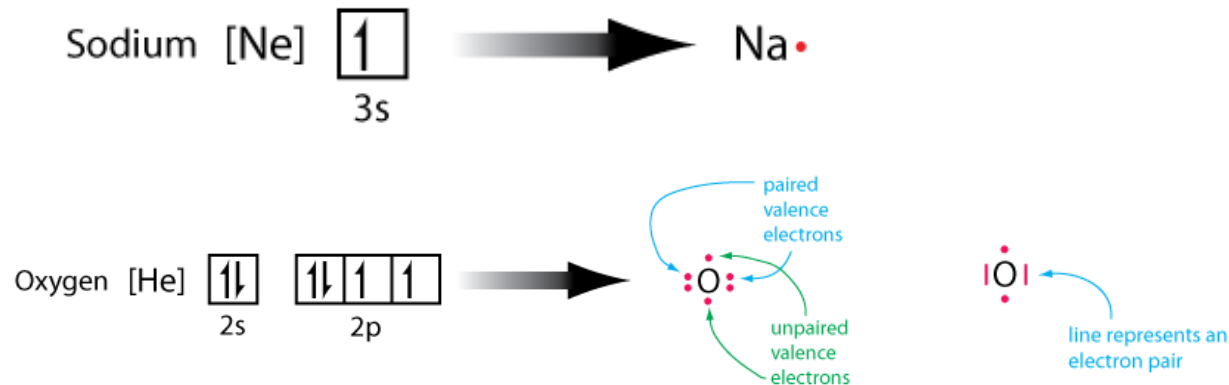
Le modèle de Lewis (de la covalence)

- Cependant il est de nombreux cas où ce modèle ne peut reproduire la réalité correctement.

# Description du modèle de Lewis

- Utilise la configuration électronique de la couche de valence des atomes.

Ex:



- La liaison est due à la mise en commun de deux e<sup>-</sup> de valence (1 doublet) entre les deux atomes qui se lient. On dit que la liaison est par e<sup>-</sup> partagés ou **covalente**.

A-B

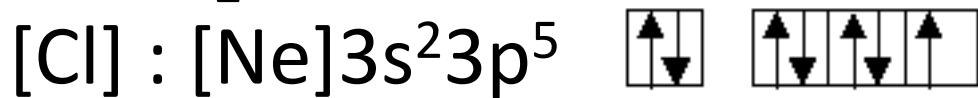
- Le doublet associé à la liaison est localisé entre les deux noyaux (on retrouve la densité de probabilité importante de l'OM  $\sigma$  liante entre les deux noyaux).
- Le doublet peut avoir deux origines: schéma de la covalence et schéma de la coordinence (liaison dative)

# Schéma de la covalence :

- Chacun des deux atomes fournit 1 des  $e^-$  de sa couche de valence occupant seul une case quantique (une OA) : un  $e^-$  célibataire.



- Ex :  $\text{Cl}_2$



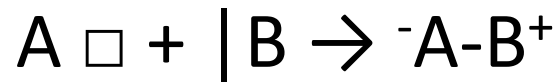
- Représentation de Lewis du chlore  or 

- Donc : 



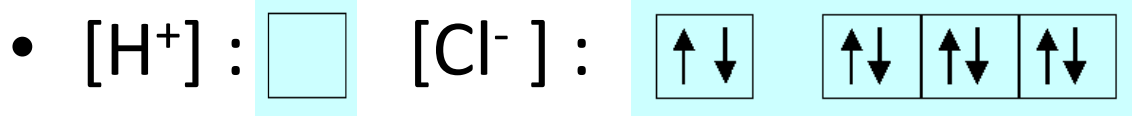
# Schéma de la coordinence: liaison dative

- L'un des atomes fournit un doublet déjà constitué dans sa couche de valence. L'autre reçoit ce doublet dans une case vide (ou **lacune**) de sa couche de valence.

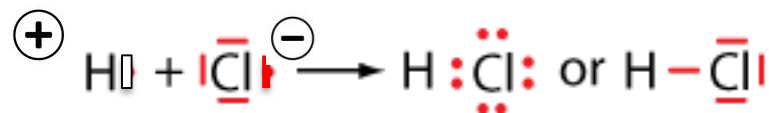


- Le donneur est appelé **base de Lewis** et l'accepteur **acide de Lewis**.

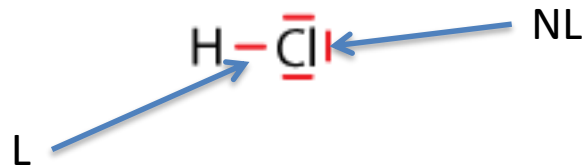
- Ex:  $H^+ + Cl^- \rightarrow HCl$



- 



- En cas de rupture d'une liaison, il y a donc aussi deux possibilités :
  - **rupture homolytique** :  $A-B \rightarrow A\bullet + \bullet B$
  - **rupture hétérolytique** :  $A-B \rightarrow |B^- + \square A^+$
- On voit dans les exemples précédents que, parmi les électrons de la couche de valence, seul certains participent à la liaison. Les doublets qui assurent la liaison sont appelés **doublets liants** (L).
- Très souvent, il subsiste des doublets inemployés dans la couche de valence des atomes, une fois les liaisons formées. Ces doublets qui n'assurent pas la liaison sont appelés **doublets non liants** (NL) ou libres.



- Def: La **valence** est le nombre de liaisons (dans le schéma de la covalence) qu'un atome est susceptible d'établir. Ce nombre est déterminé à partir du nombre d'électrons célibataires de la couche de valence.

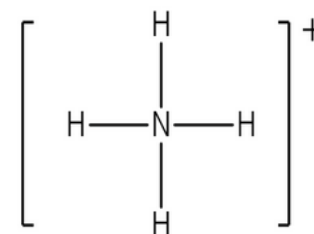
- Ex : H

[H] :  $1s^1$  H• monovalent

- Charges formelles :**

- Ex :  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$

Où est située la charge positive dans la molécule  $\text{NH}_4^+$ ?



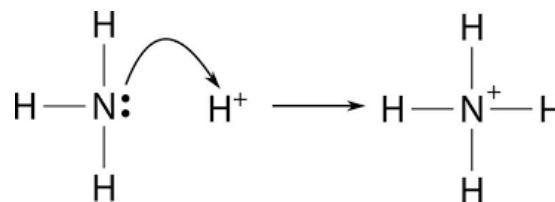
- Dans le modèle de Lewis, les charges se localisent en entier sur les atomes.
- Charge formelle sur l'atome A:

$Q_A = (\text{nb d'e}^- \text{ de valence de A}) - (\text{nb d'e}^- \text{ en propre à A dans la molécule})$

Nombre d'e<sup>-</sup> en propre à A = (2 x nb NL + nb L) autour de A.

Ex:  $\text{NH}_4^+$ , sur N  $Q_N = 5 - 4 = +1$

La charge + se trouve sur l'azote:



# Méthode du Modèle de Lewis (TD p14)

Une méthode possible dans le cas d'espèces à liaisons localisées.

**1) Décompter le nombre d'électrons de valence ( $N_e$ ) de l'espèce considérée :**

$N_e$  représente la somme des électrons de valence de chaque atome ( $N_v$ ), modulée, dans le cas d'un ion, de la charge électrique  $p = ze$  de celui-ci ( $z < 0$  pour les anions,  $z > 0$  pour les cations) :

$$N_e = (\sum N_v) - z$$

Le nombre de doublets électroniques à répartir dépend de la parité de  $N_e$  :

$N_e/2$  doublets si  $N_e$  est pair,  $(N_e-1)/2$  doublets si  $N_e$  est impair.

**2) Disposer les symboles chimiques des atomes** afin que les atomes terminaux entourent les atomes centraux (les atomes d'hydrogène à caractère acide sont à lier à des atomes d'oxygène si cet élément est présent, à l'atome central par défaut.

**3) Utiliser d'abord les doublets pour former des liaisons simples entre atomes centraux et chacun de leurs voisins (squelette  $\sigma$ ).**

**4) Compléter l'octet de chaque atome externe** en lui rajoutant le nombre de doublets nécessaire ( jamais pour l'hydrogène qui est monovalent).

Dans ce type d'écriture, les halogènes terminaux ne participent qu'à une liaison simple et ont alors besoin de trois doublets non liants supplémentaires.

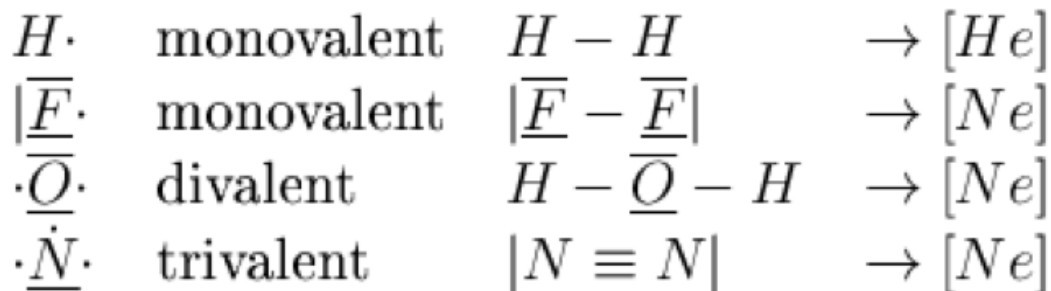
**5) Reporter tous les doublets restants** (et l'électron célibataire quand  $N_e$  est impair) sur les atomes centraux et examiner si ceux-ci respectent ou non la règle de l'octet.

**6) Envisager une ou plusieurs liaisons multiples** s'il manque des électrons pour satisfaire la règle de l'octet des atomes centraux.

**7) Attribuer à chaque atome sa charge formelle.**

# Règle de l'octet

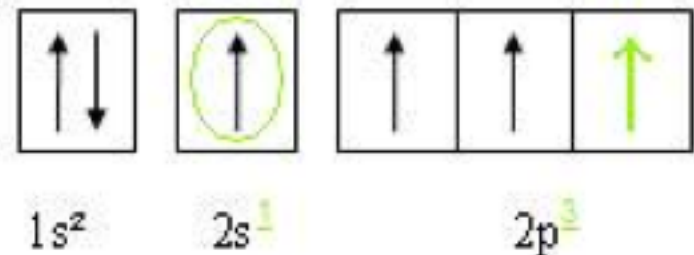
- Cette règle est basée sur la taille des atomes et sur le fait qu'en établissant des liaisons chimiques, les atomes tendent à acquérir la structure électronique du gaz rare qui suit dans le tableau périodique (situation stable).
- Cette règle ne s'applique que pour les atomes appartenant aux deux premières périodes du tableau périodique :
- En établissant les liaisons chimiques, ces atomes ne peuvent être entourés que par un nombre limité d'électrons. Ils ne peuvent que compléter leur valence. Ils sont trop "petits" pour être entourés par un grand nombre d'électrons.
- Pour  $H\bullet$ , atome de la première période,  $H\bullet$  ne peut avoir en tout que 2 électrons sur sa couche de valence  $1s$ , donc ne peut faire qu'une seule liaison  $\sigma$ .
- Pour les atomes de la deuxième période, cela revient à être entourés par 8 électrons au maximum, d'où le terme d'octet.



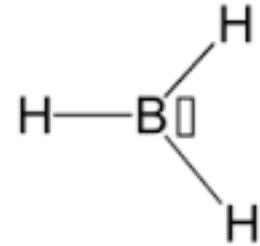
- Règle de l'octet: particularité du carbone.



- Or dans ce cas C ne peut pas atteindre l'octet avec deux liaisons.
- La nature nous indique qu'en fait C est tetravalent,  $CH_4$ .
- On explique cette situation en imaginant que les électrons du doublet se désappariaient pendant la formation des liaisons.



- Atomes électro-déficients :
- Ex : Le bore B est trivalent et est stable or la règle de l'octet n'est pas satisfaite.
- Il y a trois doublets liants et une case vide (**lacune**), c'est un acide de Lewis.
- Conclusion : l'octet peut ne pas être atteint par un atome de la deuxième période lorsqu'il forme des liaisons (s'il est à gauche du tableau), on représente l'orbitale vide par une case vide.  
Attention: l'octet ne doit pas jamais être dépassé pour les atomes de cette période !



- Pour les atomes appartenant aux périodes suivantes :
- Ces atomes peuvent présenter plusieurs valences. Comme ils sont plus " gros ", l'octet peut être dépassé et on peut augmenter le nombre de liaisons chimiques possibles en désappariant les doublets de la valence.
- On dit qu'ils sont **hypervalents**.
- Ex: soufre  $[\text{Ne}]3s^23p^4$

il a 6 électrons de valence mais peut former :  $\text{SH}_2$  (valence 2),  $\text{SF}_4$  (valence 4),  $\text{SF}_6$  (valence 6)



## 6. Géométrie des molécules

- Il est important de connaître la géométrie des molécules car elle doit sans nul doute influencer leur réactivité.
- Le modèle de Lewis ne dit rien sur la géométrie des molécules.
- Il existe un modèle dû à Gillespie qui est basé sur la répulsion des doublets positionnés dans les représentations de Lewis et qui permet de prédire une organisation spatiale des atomes dans les molécules.

# Le modèle VSEPR : Valence Shell Electron Pair Repulsion (TD p14)

1) La figure de répulsion est telle que la répulsion des doublets liants et non liants est minimale. *La répulsion entre des doublets non liants est supérieure à la répulsion entre un doublet non liant et un doublet liant, elle-même supérieure à celle de deux doublets liants.*

2) La formulation V.S.E.P.R de l'atome s'exprime par une expression du type :



où m indique le nombre d'atomes X auxquels est lié l'atome central et n celui des entités non liantes (doublets libres et électron célibataire) qu'il possède en propre.

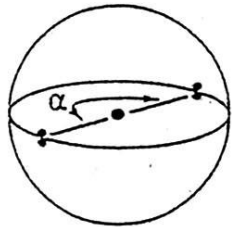
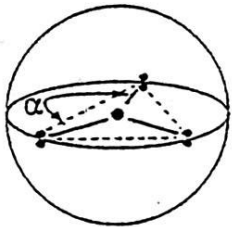
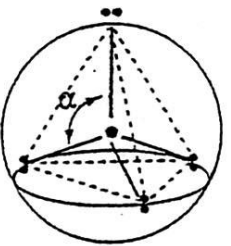
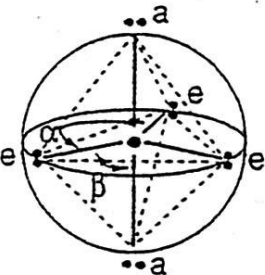
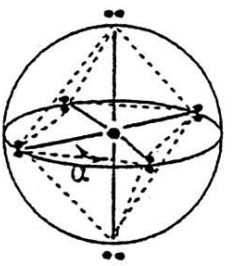
Remarque : dans ce formalisme, les liaisons simples et multiples ne sont pas distinguées.

3) La somme (m+ n) détermine la **figure de répulsion** : (cf document de cours)

(m+n)	2	3	4	5	6
figure de répulsion	linéaire	plane triangulaire	tétraédrique	Bipyramide à base triangulaire	octaédrique

<https://www.youtube.com/watch?v=keHS-CASZfc>

# VSEPR: figures de répulsion

					
nombre de doublets	2	3	4	5	6
figure de répulsion	droite	triangle équilatéral	tétraèdre	bipyramide trigonale	octaèdre
angles des liaisons	$\alpha = 180^\circ$	$\alpha = 120^\circ$	$\alpha = 109^\circ 28'$	$\alpha = 120^\circ$ $\beta = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$

Localisation dans l'espace des doublets électroniques de la couche de valence d'un atome.

En fonction de leur nombre, ces doublets occupent les sommets de diverses figures de répulsion, inscrites dans une sphère. Les directions dans lesquelles ils se localisent forment des angles égaux, sauf dans le cas de la bipyramide trigonale qui définit cinq directions qui ne sont pas toutes équivalentes (deux directions axiales a et trois directions équatoriales e).

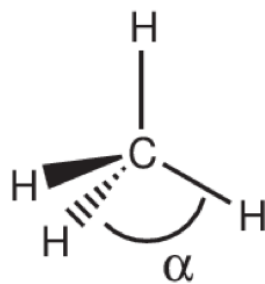
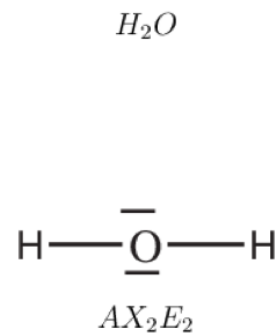
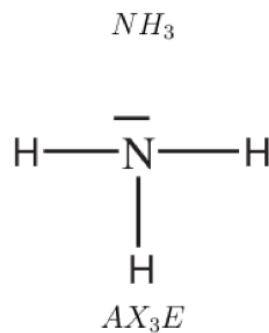
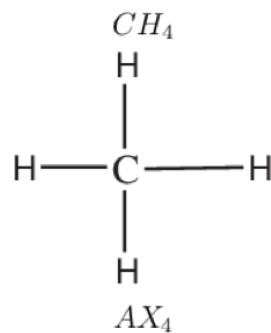
# Règles de la VSEPR

Type de molécule $AX_mE_n$	Nombre total de doublets $m+n$	Figure de répulsion	Nombre de liaisons	Géométrie (forme des molécules)	Angles (XAX) en degrés	exemples
$AX_2E_0$	2	droite	2	<b>Droite/linéaire/alignée</b> (A est au milieu des 2 atomes X)	180	$BeCl_2$ , $CO_2$ , $HCN$
$AX_3E_0$	3	Triangle équilatéral	3	<b>Triangle équilatéral/plane</b> (A est au milieu du triangle formé par 3X)	120	$BF_3$ , $AlCl_3$
$AX_2E_1$			2	<b>Coudée</b> (XAX forment un triangle isocèle, A est à un des sommets)	<120	$SO_2$ , $SnCl_2$
$AX_4E_0$	4	Tétraèdre	4	<b>Tétraèdre/pyramide à base triangulaire</b> (A est au milieu du tétraèdre)	109,5	$CH_4$ , $SiCl_4$ , $NH_4^+$
$AX_3E_1$			3	<b>Pyramide à base triangulaire</b> (AXXX forme la pyramide, A est à un des sommets)	<109,5	$NH_3$ , $NF_3$ , $H_3O^+$
$AX_2E_2$			2	<b>Coudée</b> (A est à un des sommets)	<109,5	$H_2O$ , $H_2S$
$AX_5E_0$	5	Bipyramide trigonale (bipyramide à base triangulaire)	5	<b>Bipyramide à base triangulaire</b> (A est au milieu de la base triangulaire de la bipyramide)	120 et 90	$PCl_5$
$AX_4E_1$			4	<b>Tétraèdre non régulier ou balançoire</b> (A est au milieu d'une arête)	>180 et >120 et <90	$TeCl_4$ , $SF_4$
$AX_3E_2$			3	<b>En T</b> (A est au milieu d'une arête, au croisement du T)	90 et 180	$ICl_3$ , $ClF_3$
$AX_2E_3$			2	<b>Droite/Linéaire/alignée</b> (A est au milieu des deux X)	180	$XeF_2$
$AX_6E_0$	6	Octaèdre	6	<b>Octaèdre</b> (A est au milieu des carrés formés par 4 sommets de l'octaèdre)	90	$SF_6$
$AX_5E_1$			5	<b>Pyramide à base carrée</b> (A est au milieu de la base carrée)	<90	$BrF_5$ , $IF_5$
$AX_4E_2$			4	<b>Carré/plane</b> (A est au milieu du carré)	90	$XeF_4$

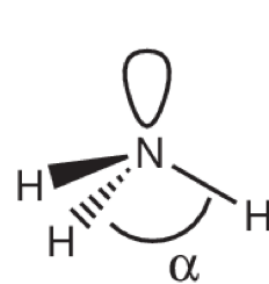
## Remarques :

- une molécule à 3 atomes ne peut être que linéaire (3 atomes alignés) ou coudée (3 atomes pas alignés)
- les doublets d'électrons non liants prennent plus de place qu'une liaison simple donc se mettent le plus éloignés les uns des autres pour pouvoir avoir le moins de gêne stérique
- les doubles ou triples liaisons prennent plus de place que les simples liaisons
- Le cas  $(m+n)=5$  est la seule figure de répulsion où les directions ne sont pas équivalentes. Les directions dans le triangle perpendiculaire au tableau ont plus de place que ceux aux sommets des deux pyramides.
- Voir vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=keHS-CASZfc>

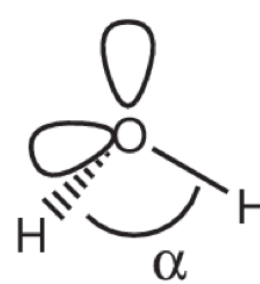
## Valeurs réelles des angles de liaison



tetraèdre  
 $\alpha = 109,5^\circ$



pyramide à  
 base triangulaire  
 $\alpha = 107^\circ$



coudée en V  
 $\alpha = 104,5^\circ$

# Valeurs réelles des angles de liaison

- Les règles de Gillespie ne permettent pas de prévoir les valeurs exactes des longueurs des liaisons ni des angles entre les liaisons.
- On attribue cet effet au fait que les NL ont un effet répulsif plus fort que les L (les électrons sont plus proches des atomes que dans une liaison).

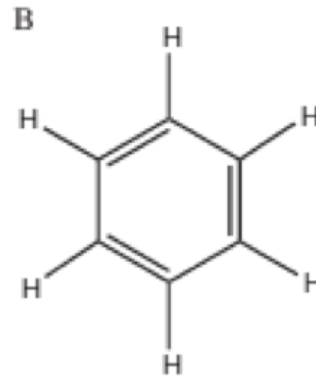
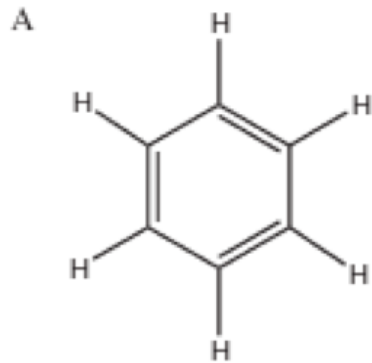


- En général, une liaison multiple = est plus " volumineuse " qu'une liaison simple - , car elle contient plus d'électrons ( $e^-$   $\sigma$  et  $\pi$ ).
- Elle exerce donc une répulsion plus forte.

# 7. Electrons non localisés: Mésonérie

- Il arrive que pour une molécule (ou 1 ion), on puisse écrire plusieurs représentations de Lewis.

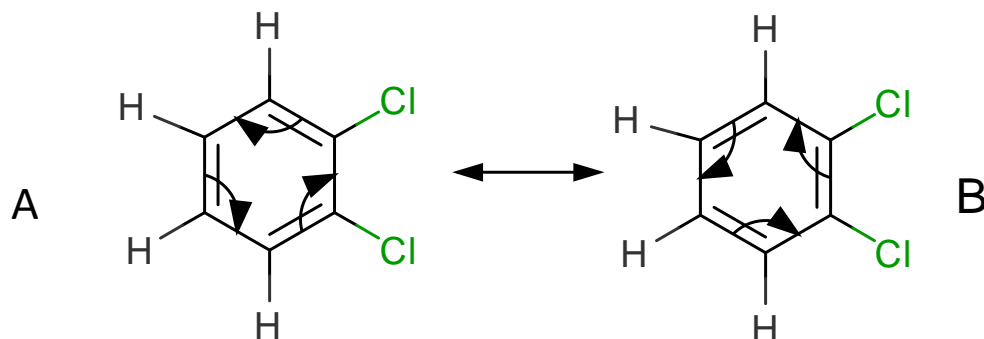
Ex : les deux formes de Kekulé du benzène.



Est-ce que ces deux représentations de Lewis correspondent à deux molécules différentes ou pas ?

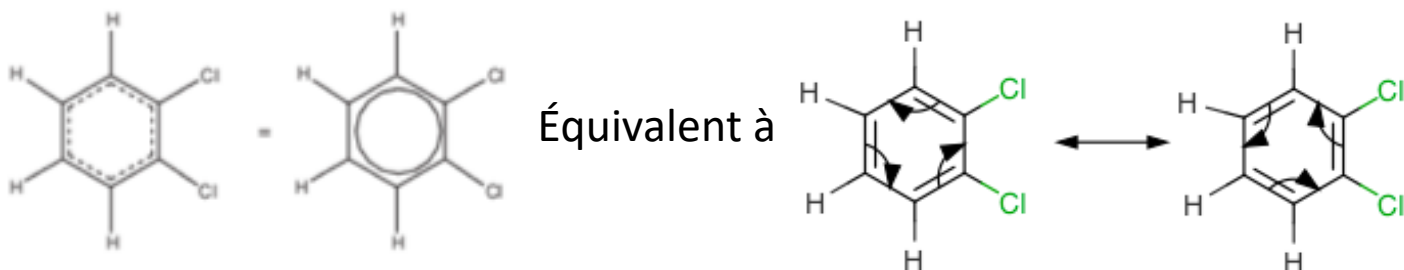


# Cas de l'ortho-dichlorobenzène



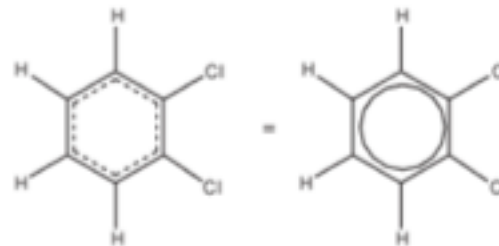
- Expérimentalement, on ne peut pas séparer deux molécules différentes pour l'ortho-dichlorobenzène.
- Les longueurs des liaisons C-C sont les mêmes pour les deux formes. Ces deux formes de Lewis sont équivalentes.
- On ne peut pas choisir préférentiellement une représentation de Lewis et écarter l'autre.
- On considère alors que la structure réelle, qui est unique, ne peut pas être représentée par un seul schéma de Lewis.
- On arrive à la limite du modèle de Lewis.

- La structure réelle de la molécule = " moyenne " de ces représentations qui ne diffèrent que par la localisation des liaisons multiples (le squelette  $\sigma$  de la molécule reste identique), les électrons de ces doublets  $\pi$  sont **délocalisés**.



- Les deux représentations de Lewis A et B sont des **formes limites ou mésomères**. Il y a entre elles une **relation de mésomérie ou résonance**. Elles n'ont pas de réalité physique, elles rendent juste compte de la délocalisation de certains électrons (doublets).

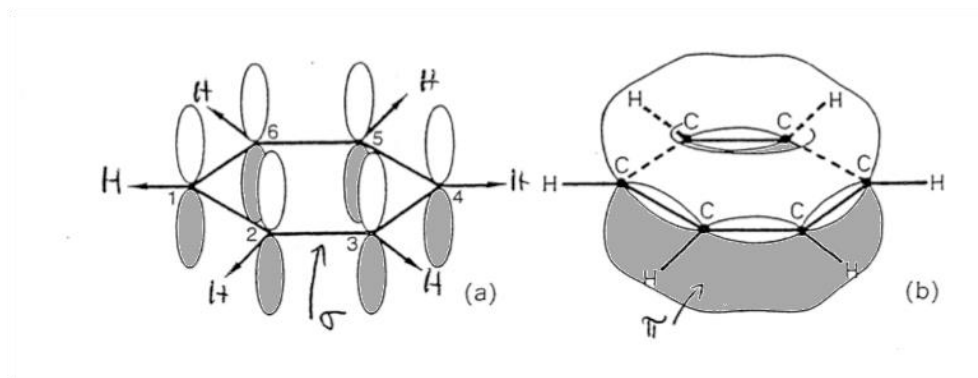
- La structure réelle du benzène :



- Les six liaisons C-C sont équivalentes et ont la même longueur.
- Elles ne sont pas de vraies liaisons doubles mais présentent toutes le même caractère partiel de double liaison indiqué par les pointillés.
- $l(\text{C-C}) = 0,154 \text{ nm}$  en moyenne
- $l(\text{C=C}) = 0,135 \text{ nm}$  en moyenne
- $l(\text{C} \equiv \text{C}) = 0,140 \text{ nm}$  dans le benzène pour toutes les liaisons.

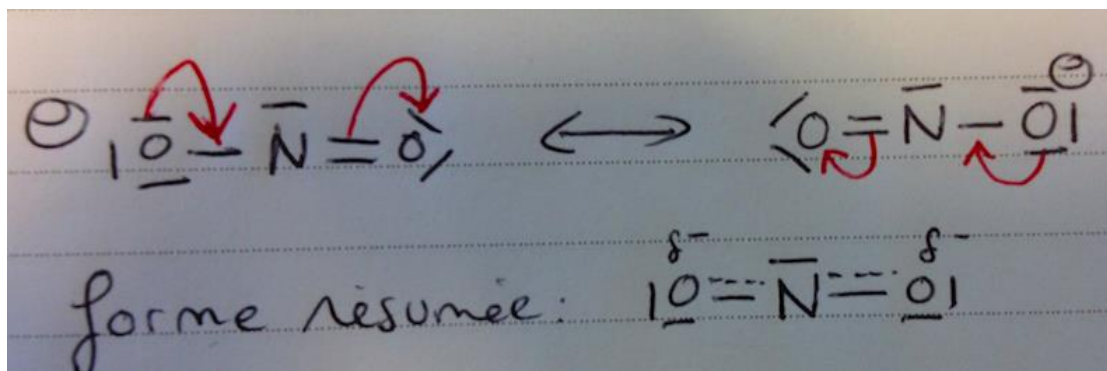
# Molécules délocalisées: recouvrement $\pi$

- La mécanique quantique est capable de reproduire ces résultats expérimentaux pour le benzène.



- Ce sont les électrons décrits par les OM  $\pi$  qui peuvent se délocaliser, car ces OM englobent l'ensemble des 6 atomes de carbone.
- Ces OM sont obtenues par recouvrement latéral des orbitales  $2p_x$  (perpendiculaires au plan de la molécule) des atomes de carbone.

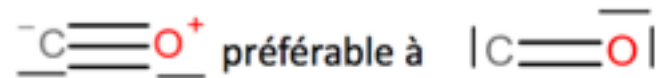
- La mésomérie intervient dans de nombreuses molécules, en particulier dans les structures conjuguées où il y a alternance de liaisons simples et de liaisons multiples dans les représentations de Lewis comme le benzène.
- Dans de nombreux cas, certains doublets non-liants des atomes participent aussi à la conjugaison et leurs électrons sont donc aussi délocalisés.
- De façon générale, ce sont les doublets qui interviennent dans le système p ou  $\pi$  de la molécule qui se délocalisent.



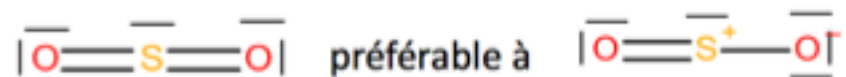
Dans la molécule  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ONO}=115^\circ$  et  $d_{\text{NO}}=124 \text{ pm}$  pour les deux liaisons. On voit ici qu'un doublet non liant de O se délocalise.

# Stabilité des formes mésomères

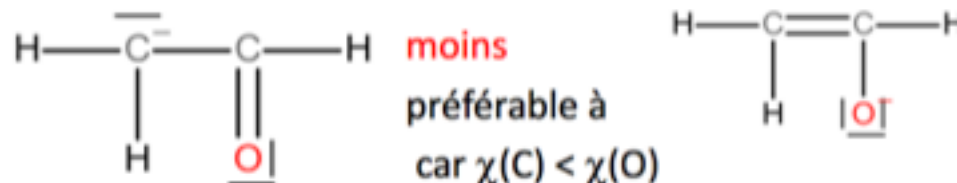
- Il est souvent possible d'écrire un nombre important de formes mésomères pour la même molécule en déplaçant les doublets. Comment savoir lesquelles sont les plus représentatives de la molécule réelle ?
- Trois règles de classement des formes mésomères par stabilité décroissante :
- Règle 1 : si la molécule ne comporte pas d'atomes appartenant aux périodes > 2, alors la forme mésomère la plus stable, la plus représentative de la molécule est celle pour laquelle tous les atomes vérifient la règle de l'octet.



- Règle 2 : les formes mésomères ne faisant pas apparaître de charges formelles sont les plus représentatives.



- Règle 3 : quand il y a des charges formelles, la forme la plus représentative est celle pour laquelle la répartition des charges est conforme à l'ordre des électronégativités et où les charges sont les mieux séparées.



# Convention des flèches

- La **flèche de mésomérie**: entre deux formes mésomères est représentée :  $\longleftrightarrow$
- Pour passer d'une forme mésomère à une autre, on a déplacé des doublets électroniques (représentés par un trait ou 2 points en Lewis). Le déplacement se présente par **une flèche courbe qui part du doublet et qui va à l'endroit où se déplace le doublet**.
- Lorsqu'un doublet d'électron bouge, un des deux électrons reste sur l'atome auquel il appartient. L'autre bouge.
- La règle de l'octet doit toujours être valable et on vérifie toujours si on a fait apparaître des charges formelles, qui sont alors indiquées si besoin.
- La charge totale de la molécule ne doit pas changer.
- Souvent, pour que la règle de l'octet reste valable, plusieurs doublets bougent en même temps: ils bougent tous dans le même sens sur la molécule (d'une extrémité A à une extrémité B de la molécule, i.e. de droite à gauche, ou de gauche à droite, ou de haut en bas, ou de bas en haut).

