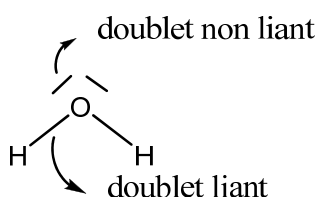


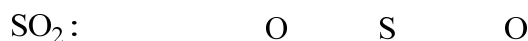
Structures de Lewis

La structure de Lewis consiste à définir l'allocation des électrons sur ou entre les atomes de la molécule. Seuls les électrons de valence sont considérés. On obtient ainsi une certaine vision de la structure électronique de la molécule par ses doublets libres, ses doublets liants (liaisons σ et π), ses lacunes et ses éventuels électrons célibataires (dans le cas des radicaux).

Dans cette représentation, les électrons célibataires sont notés par des points et les paires d'électrons par des traits (plus rarement par deux points). Les traits peuvent être localisés sur un atome (doublet libre ou non liant) ou entre les atomes (doublet liant, liaison covalente).



Pour écrire la structure de Lewis on doit premièrement déterminer l'arrangement des atomes. Dans les molécules ou ions binaires simples, l'atome central est celui présent en plus petit nombre et son symbole apparaît souvent en premier dans la formule chimique. L'atome H est toujours terminal. L'atome de carbone C est toujours central (CH_4 ; CHCl_3 ; ...). Dans de nombreux acides, un atome central est entouré d'oxygène O et des hydrogènes H sont reliés aux oxygènes O (H_2SO_4 , ; HSO_3^- , ...).



Faire la partition entre le nombre d'atomes d'hydrogène et les autres (atomes lourds). On arrive à une formule du type A_qH_h^z , où z est la charge électrique globale (zéro pour une molécule, positive ou négative pour un ion).

Après cette première étape, on doit calculer le nombre d'électrons périphériques à répartir dans la molécule ou ion. Pour chaque atome lourds constituant la molécule, il faut trouver le nombre d'électrons de valence (*eval* ; électrons qui peuplent les orbitales atomiques possédants le nombre quantique principal n le plus grand). Le nombre total d'électrons périphériques à répartir dans la molécule est trouvé par :

$$E_{\text{peri}} = \left(\sum_{i=1}^q n_i \right) + h - z$$

et le nombre total de paires électroniques vaut :

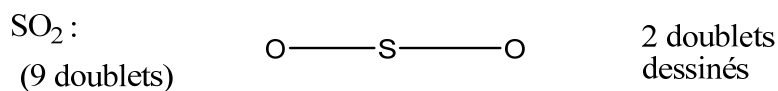
$$V = \frac{E_{peri}}{2}$$

SO₂ : $_{16}\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2} \underline{3p^4}$; 6 électrons de valence

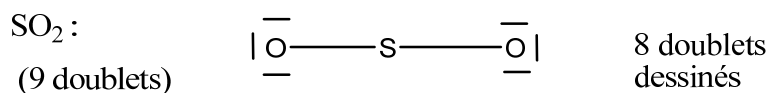
$_{8}\text{O} : 1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^4}$; 6 électrons de valence

$E_{peri} = 6 + 6 + 6 - (0) = 18$ électrons *c.a.d.* $V = 9$ doublets

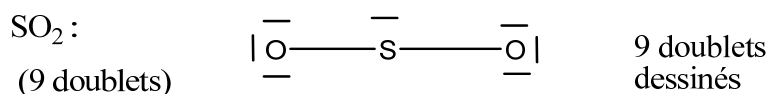
Pour écrire une structure de Lewis, on doit placer des doublets de liaison pour relier entre eux les atomes :



Dans la structure finale chacun des atomes (sauf H) devra autant que possible être entouré de 4 doublets (4*2 = 8 électrons ; Règle de l'octet). L'hydrogène sera entouré de 1 doublet (2 électrons). On attribue en premier les électrons des atomes terminaux.

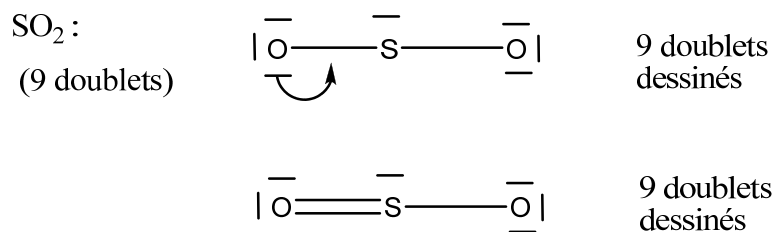


On attribue les électrons restants à l'atome central.



On n'attribue pas d'électrons libres à l'atome d'hydrogène H.

On déplacera, si nécessaire, des électrons des atomes terminaux vers l'atome central pour que celui-ci respecte la règle de l'octet.



Explications :

Les paires électroniques doivent se répartir entre les liaisons σ , π et doublets non liants λ :

$$N_d = \sigma + \pi + \lambda$$

Cette règle stipule que chaque atome lourd cherche à s'entourer de quatre paires électroniques (remplissage de toutes les orbitales s et p disponibles) et que chaque atome d'hydrogène doit posséder en partage une paire d'électrons (remplissage de l'orbitale 1s). Avec q atomes lourds et h atomes d'hydrogène, le nombre maximum de paires admissibles vaut :

$$N_{\max} = 4q + h$$

Chaque liaison σ ou π aboutissant au partage d'un doublet, et disposant de V paires:

$$V = N_{\max} - \sigma - \pi$$

Maintenant si on admet au minimum une liaison s par paire d'atomes, il vient

$$\sigma = h + q + (c - 1)$$

où c est le nombre de cycles formés (c = 0 pour un ion ou une molécule branchée, c'est-à-dire non cyclique). Avec cette contrainte, il devient facile de trouver quelles doivent être les valeurs de π et λ : $\pi = N_{\max} - \sigma - V = 4q + h - h - q - c + 1 - V = 3q - V + (1 - c)$ et $\lambda = V - \sigma - \pi = 2V - 4q - h$

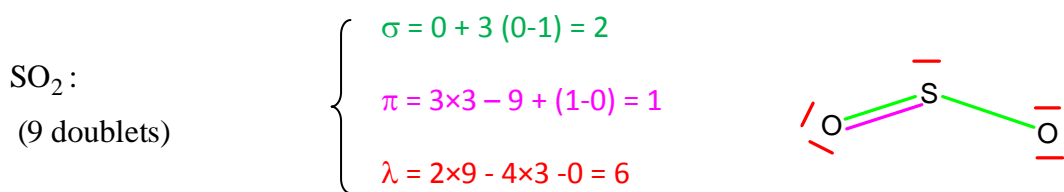
Pour récapituler, pour une formule du type $A_q H_h^z$ et à condition d'autoriser une liaison s par paire d'atomes :

$$\begin{cases} \sigma = h + q + (c - 1) \\ \pi = 3q - V + (1 - c) \\ \lambda = 2V - 4q - h \end{cases}$$

La contrainte $\pi \leq q$ provient du fait que chaque atome lourd ne peut faire qu'un maximum de deux liaisons π . Dans les cas où $\pi > q \Leftrightarrow V < 2q + (1 - c)$, il n'y a pas assez d'électrons pour que tous les atomes obéissent à la règle de l'octet, et le système optera pour une structure non moléculaire (réseau infini). Dans les cas où $\pi < 0 \Leftrightarrow V \leq 3q + (1 - c)$, il y a trop de paires électroniques, et la contrainte $\pi = 0$ implique une réduction du nombre de liaisons σ (peuplement d'orbitales σ -antiliantes dans le langage de la théorie des OM). Dans ces conditions la règle devient:

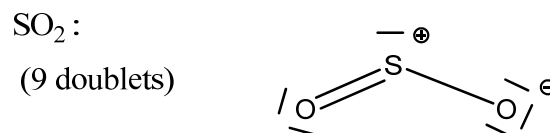
$$\begin{cases} \sigma = 4q + h - V \\ \lambda = 2V - 4q - h \end{cases}$$

Une fois connue les valeurs (σ , π , λ) il reste à écrire une structure raisonnable. Ici la notion d'électronégativité est d'une grande utilité, car les formes les plus stables sont systématiquement celles où l'on trouve le maximum d'atomes électronégatifs en position terminale.



La suite ...

Ayant un schéma de Lewis, il reste à placer les charges formelles sur les atomes en retranchant du nombre d'électrons de valence n_i , le nombre d'électrons formellement présents autour de l'atome considéré, 1 doublet non-liant λ comptant pour deux électrons et 1 doublet partagé (σ ou π) pour un seul électron. (N.B.: l'oubli des charges formelles sur une structure de Lewis est inadmissible).



Une fois déterminée la structure de Lewis avec sa distribution de charges formelles associée, il sera généralement possible d'annuler ces charges en rajoutant des liaisons π (écriture de formes hypervalentes). Bien que cela soit fait dans de nos nombreux ouvrages, nous ne recommandons pas cette attitude, car ce faisant on ne respecte pas la règle de l'octet. Cette situation n'est pas défendable sur le plan théorique car écrire des formes hypervalentes nécessite de faire intervenir des orbitales d généralement hautes en énergie. Les résultats des calculs montrent de fait que la contribution de ces orbitales d à la liaison chimique (formes hypervalentes) est toujours négligeable devant la contribution des orbitales s ou p (règle de l'octet 1 orbitale s et 3 orbitales p $\Rightarrow 2 \times 4 = 8$ électrons autour de chaque atome). Dans le cas des métaux de transition, la règle de l'octet devient la règle des 18 électrons (1 orbitale s, 3 orbitales p et 5 orbitales d $\Rightarrow 2 \times 9 = 18$ électrons autour de chaque atome) car maintenant les orbitales d sont suffisamment basses en énergie pour participer à la liaison chimique.

Enfin, il faut se poser la question des structures mésomères. L'écriture de Lewis étant basée sur une approche binaire de la liaison chimique (1 ou 2 électrons), elle fige la représentation de la réalité dans un cadre imposé. Par conséquent, la délocalisation électronique au sein d'une molécule est impossible à représenter avec une seule structure de Lewis. D'où les structures mésomères ou la forme limite. Le basculement d'un doublet non-liant dans la liaison entraîne le basculement d'un doublet liant adjacent en doublet non-liant, et ce, pour que l'atome central respecte toujours la règle de l'octet.

