

Chapitre 8

Mésomérie

Dr. Pierre-Alexis GAUCHARD

Chapitre 8.

Mésomérie

La théorie de Lewis ne permet pas de rendre compte à l'aide d'une formule unique les propriétés d'un certain nombre de molécules ou d'ions polyatomiques

- La théorie de la mésomérie ou théorie de la liaison covalente délocalisée permet de pallier cette insuffisance

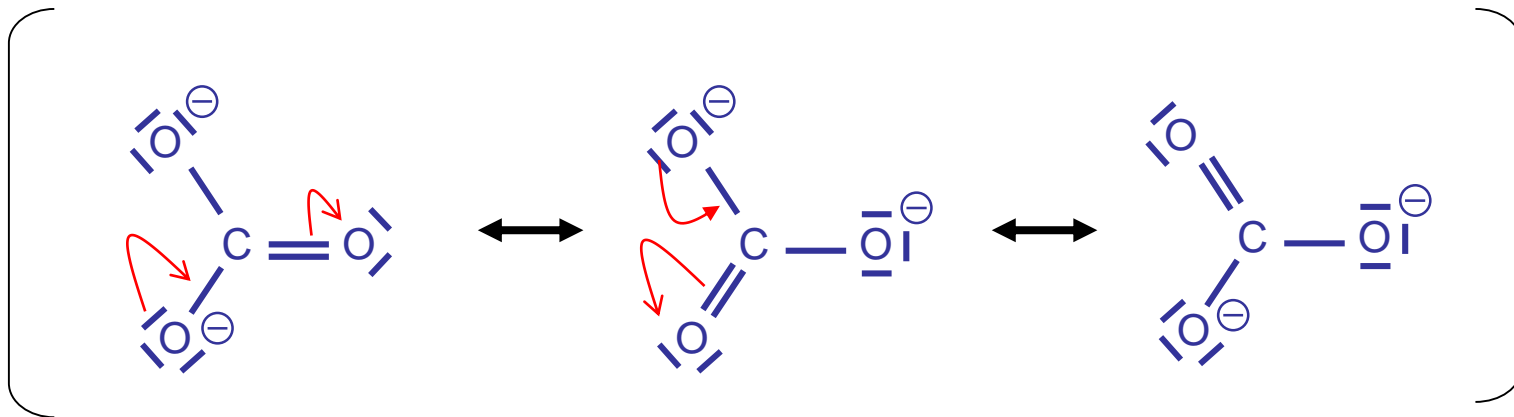
I. Insuffisance de la théorie de Lewis

II. Règles de la mésomérie

III. Hybride de résonance

I. Insuffisance de la théorie de Lewis

Expérimentalement, on observe pour l'ion carbonate que les 3 liaisons carbone oxygène sont équivalentes (même longueur) et que leur longueur est comprise entre 122 et 143 pm (toutes les trois faisant en réalité 129 pm)



3 formes mésomères

1 représentation ne reflète pas la réalité. L'ensemble des trois si.

I) Insuffisance de la théorie de Lewis

Lorsque pour un composé moléculaire, on peut écrire plusieurs représentations de Lewis correctes, le squelette restant intact (noyaux + doublets σ fixes), c'est que l'on passe de l'une à l'autre de ces représentations par délocalisation de doublets non liants et/ou de doublets π de liaisons multiples. Aucune de ces représentations ne décrit correctement la structure électronique réelle de cet édifice mais toutes participent à sa description.

Les différentes représentations sont appelées **formes mésomères** (ou formules de résonance).

II. Les règles de la mésomérie

Le poids statistique (ou la représentativité) d'une forme mésomère est plus grande si, **dans l'ordre** :

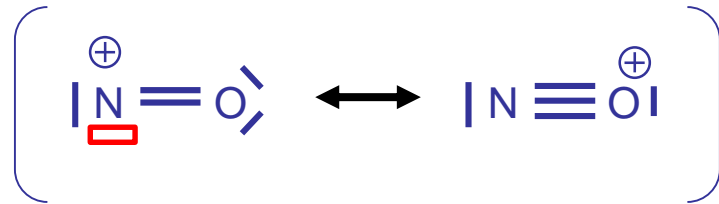
- Il n'y a pas de défaut de doublets électroniques par rapport à l'octet (= pas de lacune électronique).
- La forme fait apparaître un minimum de charges formelles.
- Les charges formelles négatives sont portées par les atomes les plus électronégatifs, les positives par les atomes les moins électronégatifs.

Rappels : jamais plus de 4 doublets autour des atomes de la 2^{ème} période

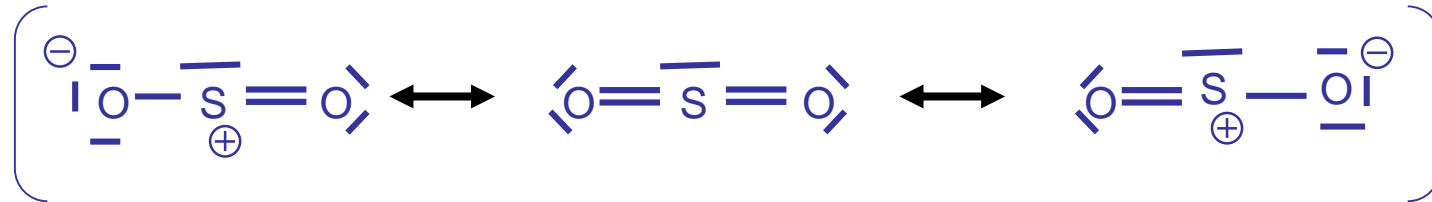
II) Les règles de la mésomérie

Le poids statistique (ou la représentativité) d'une forme mésomère est plus grande si, **dans l'ordre** :

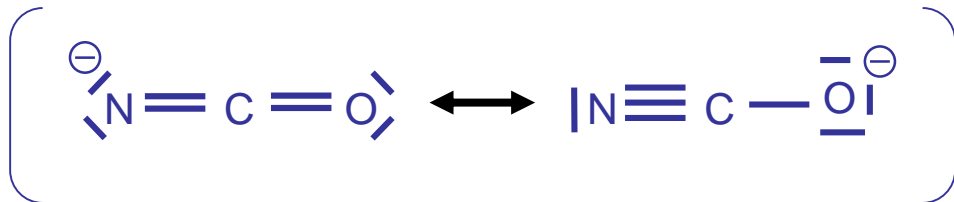
- Il n'y a pas de défaut de doublets électroniques par rapport à l'octet (= pas de lacune électronique).
- La forme fait apparaître un minimum de charges formelles.
- Les charges formelles négatives sont portées par les atomes les plus électronégatifs, les positives par les atomes les moins électronégatifs.



La forme mésomère la plus représentative
(la plus probable) pour NO^+ est celle de
droite



La forme mésomère la plus représentative pour SO_2 est celle du milieu



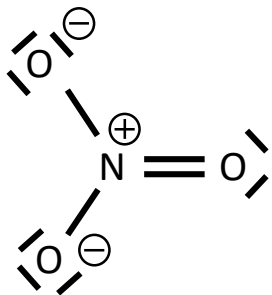
La forme mésomère la plus représentative pour OCN^- est celle de droite

II) Les règles de la mésomérie

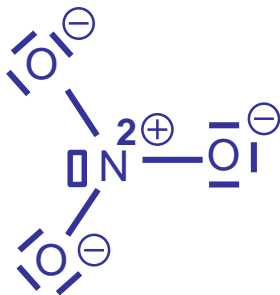
Le poids statistique (ou la représentativité) d'une forme mésomère est plus grande si, **dans l'ordre** :

- Il n'y a pas de défaut de doublets électroniques par rapport à l'octet (= pas de lacune électronique).
- La forme fait apparaître un minimum de charges formelles.
- Les charges formelles négatives sont portées par les atomes les plus électronégatifs, les positives par les atomes les moins électronégatifs.

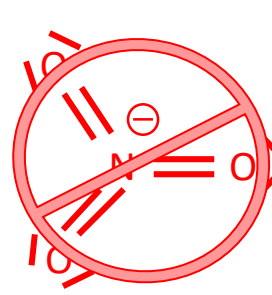
Ion nitrate NO_3^-



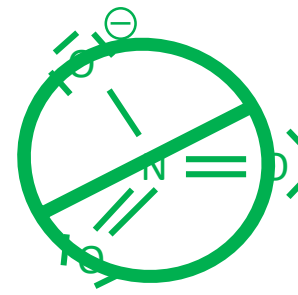
Représentation la plus probable



Représentativité négligeable

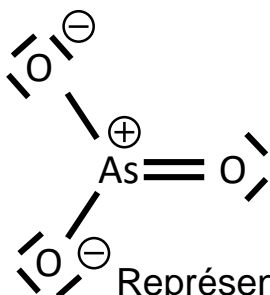


Représentation interdite

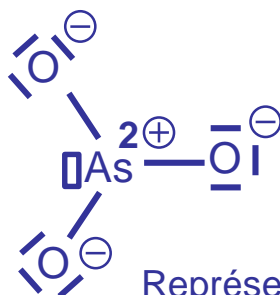


Représentation interdite

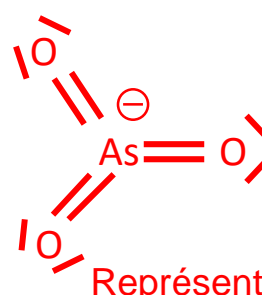
Ion AsO_3^-



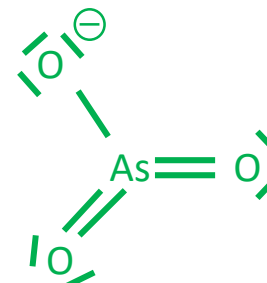
Représentativité très faible



Représentativité négligeable



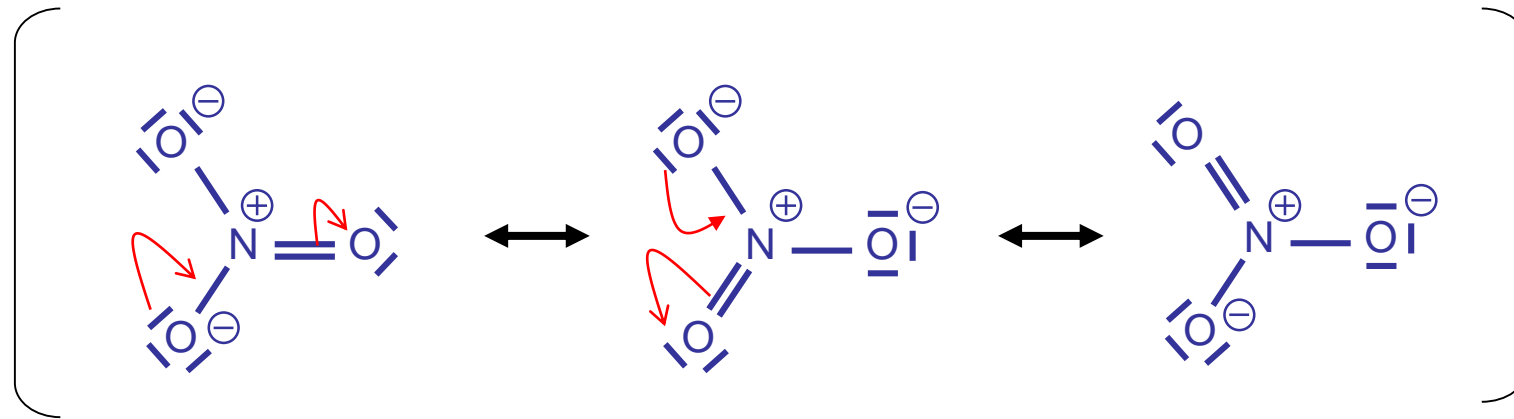
Représentativité faible



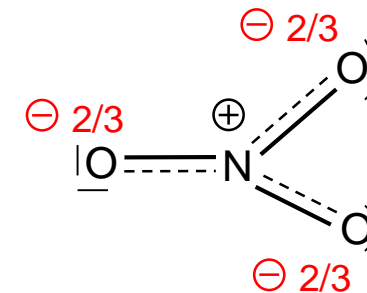
Représentation la plus probable

III) Hybride de résonance

i) Exemple de l'ion nitrate

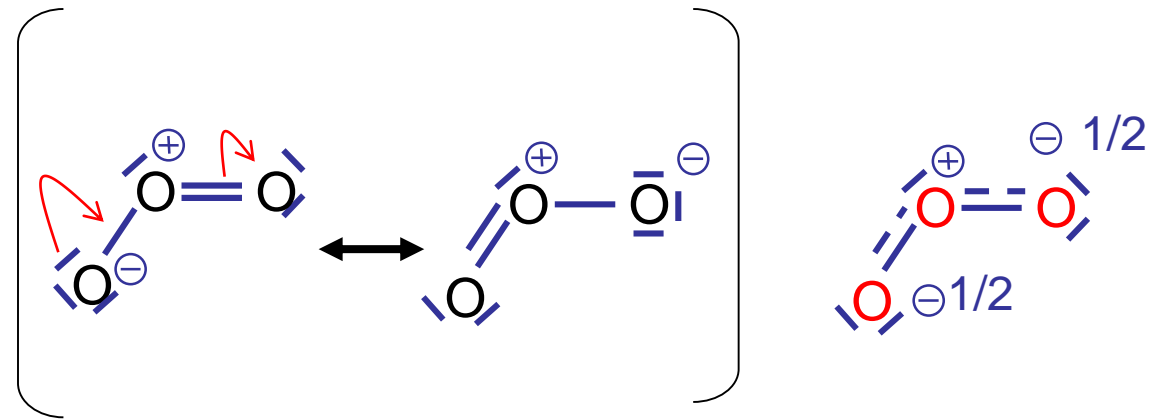
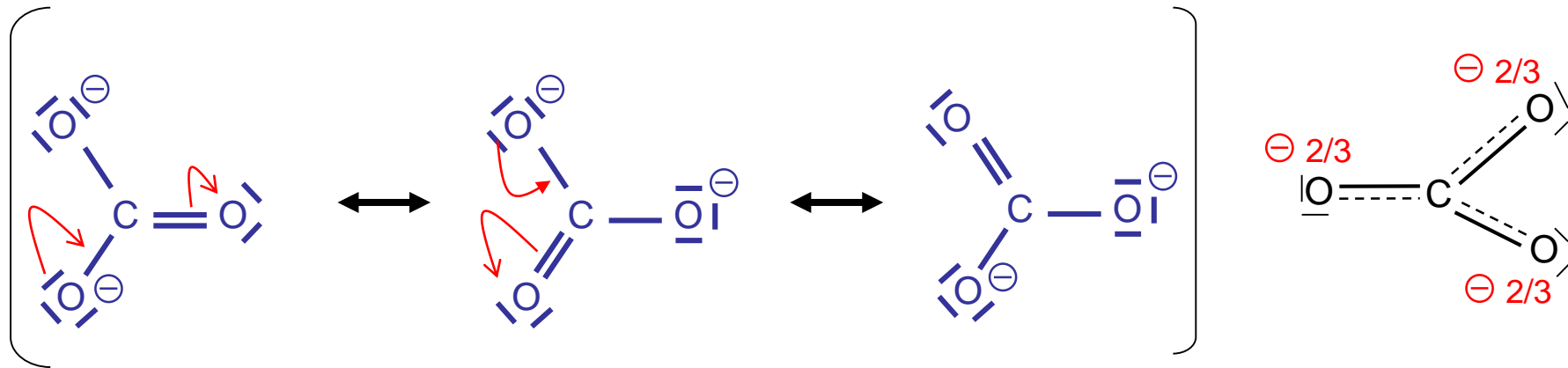


Hybride de résonance : moyenne pondérée des différentes formes mésomères les plus représentatives (nécessairement de même poids statistique).



III) Hybride de résonance

Autres exemples



L'essentiel

La théorie de la mésomérie intervient quand une formule de Lewis unique ne traduit pas les propriétés de la molécule réelle. On écrit alors plusieurs formes limites dites mésomères par délocalisation de doublets π et de doublets non liants n afin de traduire au mieux la répartition électronique réelle de la molécule.

Le poids statistique (ou la représentativité) d'une forme mésomère est plus grande si, **dans l'ordre** :

- Il n'y a pas de défaut de doublets électroniques par rapport à l'octet (= pas de lacune électronique).
- La forme fait apparaître un minimum de charges formelles.
- Les charges formelles négatives sont portées par les atomes les plus électronégatifs, les positives par les atomes les moins électronégatifs.

Rappels : jamais plus de 4 doublets autour des atomes de la 2^{ème} période

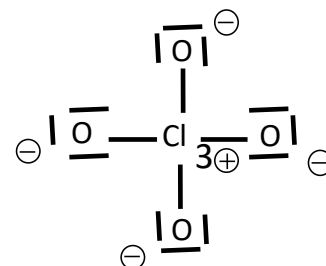
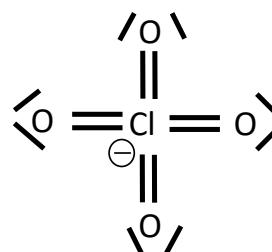
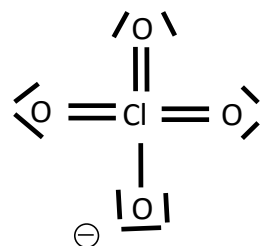
EXERCICES

Un hybride de résonance représente schématiquement la moyenne pondérée des différentes formules mésomères les plus représentatives (nécessairement de même poids statistique).

Exercices

On donne, pour l'ensemble des exercices, le nombre d'électrons de valence des atomes de soufre et de chlore : $N_V(\text{S}) = 6$ et $N_V(\text{Cl}) = 7$

Exercice 1. a) Les 3 représentations de l'ion ClO_4^- suivantes sont-elles toutes correctes? Si oui discuter de la représentativité statistique de ces 3 représentations.



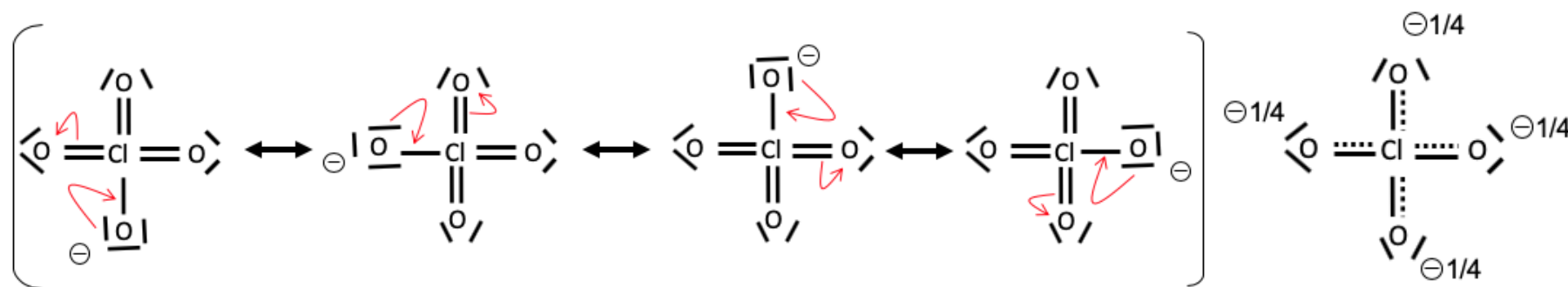
b) Représenter l'hybride de résonance de l'ion ClO_4^- . Les liaisons chlore-oxygène sont-elles toutes de même longueur? Qu'en est-il dans l'acide perchlorique HClO_4 (dans lequel l'hydrogène est relié à un oxygène) ?

Exercice 2. A partir des représentations de Lewis, commenter les valeurs des distances O-O dans les composés suivants : di-oxygène O_2 : 121 pm ; ozone O_3 : 126 pm ; anion peroxyde O_2^{2-} : 149 pm
On veillera en particulier à justifier le fait qu'il n'y ait qu'une seule valeur de longueur de liaison dans l'ozone. On précise que l'ozone est une molécule non cyclique.

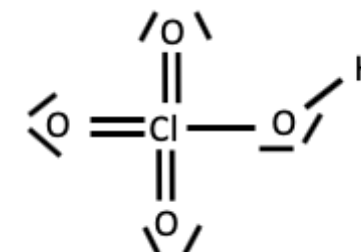
Exercices (correction)

Exercice 1. a) Les 3 représentations sont correctes (pas de problème avec la règle de l'octet car le chlore n'est pas dans la 2^{ème} période de la classification périodique ; aucune charge formelle incorrecte ou oubliée). Ce sont donc 3 formes mésomères. La plus probable est celle de gauche, la moins probable celle de droite.

b) A partir des 4 formes mésomères équiprobables ci-dessous, on en déduit aisément la représentation l'hybride de résonance (dans laquelle on peut aussi omettre les doublets non liants sur les oxygènes) et constater que les liaisons chlore-oxygène sont toutes de même longueur (avec une longueur intermédiaire en une O—Cl et une O=Cl).



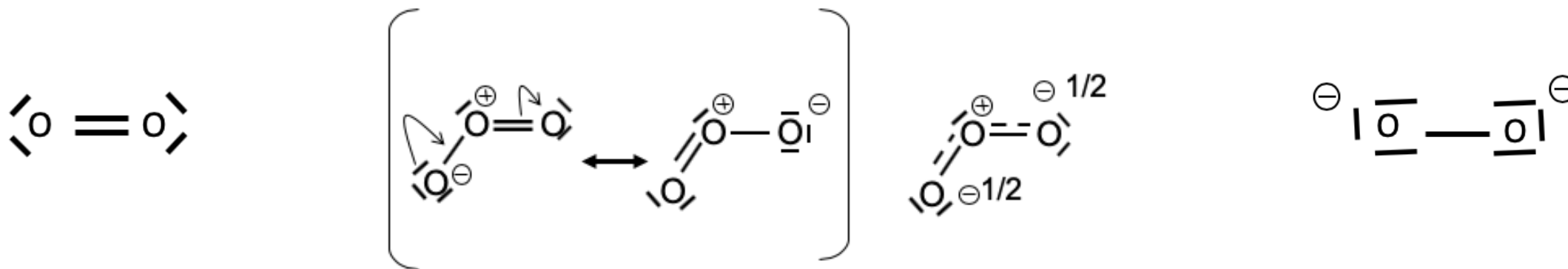
Dans l'acide perchlorique HClO_4 , la délocalisation est bloquée (toute délocalisation de doublet n ou π fera apparaître des formes mésomères moins représentatives). Il y a donc deux types de liaison : une unique liaison simple plus longue que les 3 liaisons double.



Exercices (correction)

Exercice 2. Cf. représentations de Lewis ci-dessous. La liaison est double (donc plus courte) dans O_2 et simple (donc plus longue) dans O_2^{2-} (*remarque : elle est en plus particulièrement longue dans cet ion du fait de la répulsion des charges « - »*).

La délocalisation conduit à deux formes mésomères de même représentativité pour la molécule d'ozone. Cette mésomérie justifie l'existence d'une seule longueur de liaison (les deux liaisons étant équivalentes), et cette longueur est intermédiaire entre celle d'une liaison double $O=O$ et celle d'une liaison simple $O-O$.



Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.