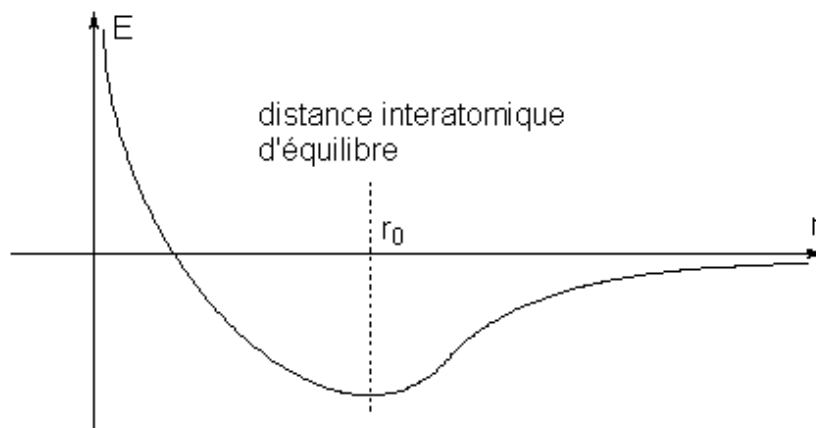


La liaison chimique localisée

La règle de l'OCTET proposée par LEWIS (1916) fait appel aux électrons pour expliquer la liaison chimique : les atomes qui s'associent en molécules ont une configuration électronique stable formée de 2 (pour H) ou 8 électrons périphériques, par exemple l'azote dans NH_3 .

Mais il existe de très nombreuses exceptions : PCl_5 , SF_6 .



Une tentative d'explication de la liaison chimique applique la mécanique quantique à l'étude de la stabilité des molécules. Lorsque deux atomes A et B sont placés à grande distance l'un de l'autre, il existe entre eux une attraction très faible due aux forces

électrostatiques entre les différentes charges. Lorsqu'ils se rapprochent, leurs nuages électroniques se recouvrent. Si les électrons peuvent s'échanger entre les deux systèmes, il y a stabilisation du système total et formation d'une liaison chimique. La position d'équilibre est atteinte lorsque se compensent les forces d'attraction et les forces de répulsion entre les noyaux et entre les électrons. Plus le domaine de recouvrement est important, plus la liaison est forte: C'est le PRINCIPE DU RECOUVREMENT MAXIMUM .

1. La molécule diatomique H_2

On appelle liaison covalente une liaison dans laquelle les électrons de valence des deux atomes sont partagés entre les noyaux. Nous allons étudier cette liaison pour H_2 . Comme on ne sait pas entièrement résoudre l'équation de SCHRÖDINGER pour un tel système où l'expression de l'énergie potentielle dépend de quatre variables de position, on est amené à admettre que l'on peut choisir les fonctions d'onde moléculaires, de manière à obtenir la valeur optimale pour l'énergie correspondante, en résolvant l'équation de SCHRÖDINGER de cette manière. Les fonctions d'onde forment un espace vectoriel. On pourra les combiner, et seuls les coefficients de combinaison seront à déterminer.

1.1. Méthode de HEITLER - LONDON (ou valence bond = liaison de valence). Elle utilise une fonction d' onde assez compliquée :

★
e₁

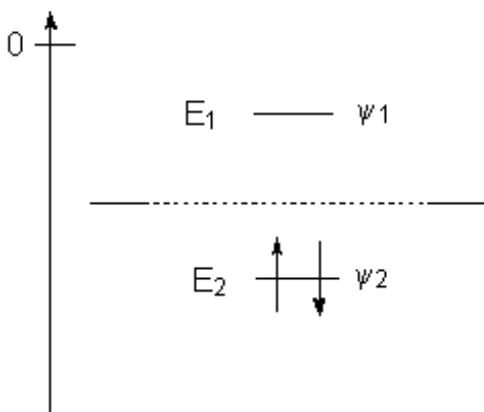
$$\psi_A = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) + \psi_1(2) \cdot \psi_2(1)$$

$$\psi_B = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) - \psi_1(2) \cdot \psi_2(1)$$

1.2. Méthode de MULLIKEN (combinaison linéaire d'orbitales atomiques : CLOA, appelée aussi OM : orbitales moléculaires)

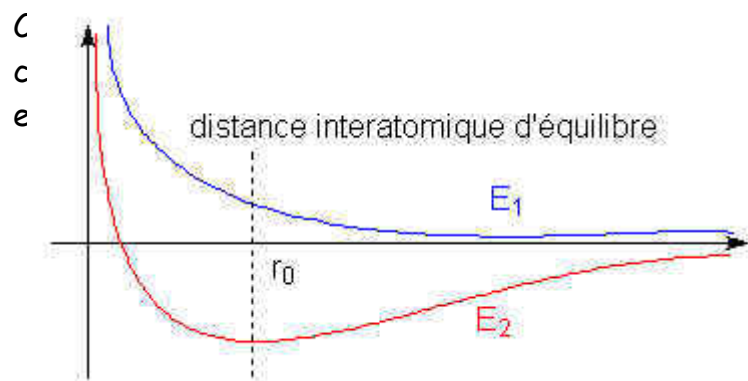
Cette méthode donne une valeur de E et de ψ moins bonne que la précédente, mais elle est plus simple.

1.2.2 Résultats.



On applique les mêmes règles de remplissage que pour l'atome :

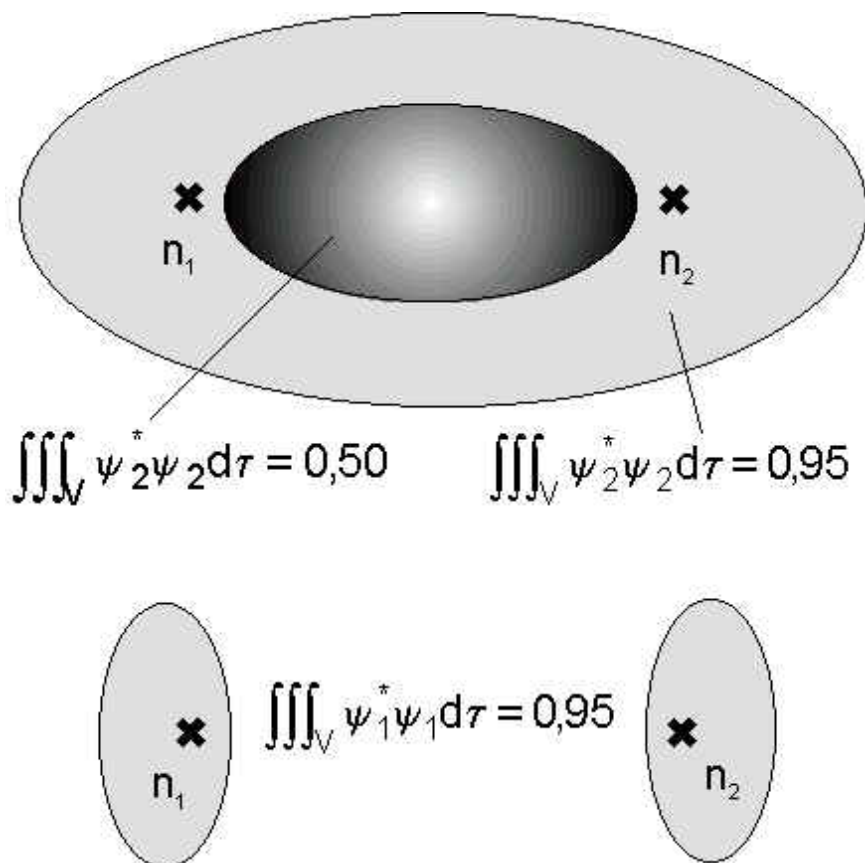
Si nous traçons les variations de E_1 et E_2 avec la distance interatomique, on constate par le calcul que E_2 présente un minimum pour $r_0 = 0,085$ nm. Expérimentalement on trouve $0,074$ nm.



donc insuffisant mais permet en première approximation de retrouver les résultats expérimentaux. Depuis, en faisant intervenir d'autres orbitales atomiques, on a pu optimiser ces valeurs et obtenir une bonne concordance avec l'expérience : la liaison chimique est donc un fait beaucoup plus complexe qu'on pourrait le prévoir, et toutes les conséquences de cet état de choses ne sont pas encore découvertes.

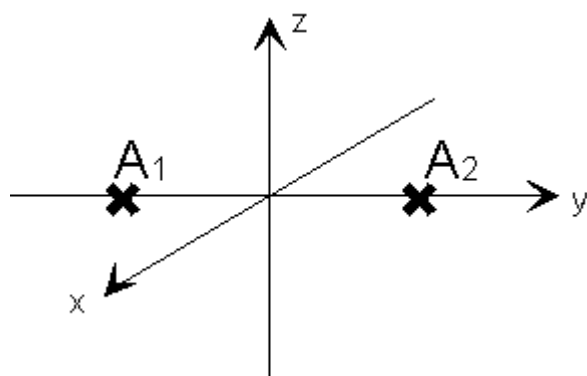
1.2.3. Description spatiale des orbitales moléculaires.

Comme dans le cas de l'atome, la connaissance de ψ permet de déterminer une surface d'équidensité (où la densité de probabilité de présence de l'électron est partout la même, soit égale à $0,01$), cette surface englobant un volume où l'on a 95 chances sur 100 de trouver l'électron. Une étude plus poussée de ces surfaces montre que le volume où l'on a 50% de chances de trouver les électrons se situe entre les deux atomes pour l'orbitale ψ_2 .



On appelle ψ_2 une orbitale liante, notée aussi ψ , et ψ_1 une orbitale antiliante, que l'on note aussi ψ^* . Il existe, nous le verrons, des OM non liantes.

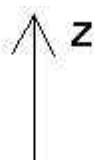
2. Molécules diatomiques homonucléaires



On peut montrer mathématiquement que les orbitales atomiques des deux atomes à lier ne peuvent se combiner entre elles que si elles présentent les mêmes propriétés de symétrie par rapport aux éléments de symétrie de la molécule.

Étudions la molécule A--A dans le repère Oxyz

Nous constatons que les éléments de symétrie importants sont les plans contenant la droite A—A, et nous en conserverons deux, les plans xOy et yOz. Considérons maintenant les orbitales 2s, 2px, 2py et 2pz d'un atome de la seconde période de la classification. (ce sont les seules qui donneront une contribution importante à la liaison)



On constate que l'orbitale 2s est symétrique par rapport à ces deux plans :

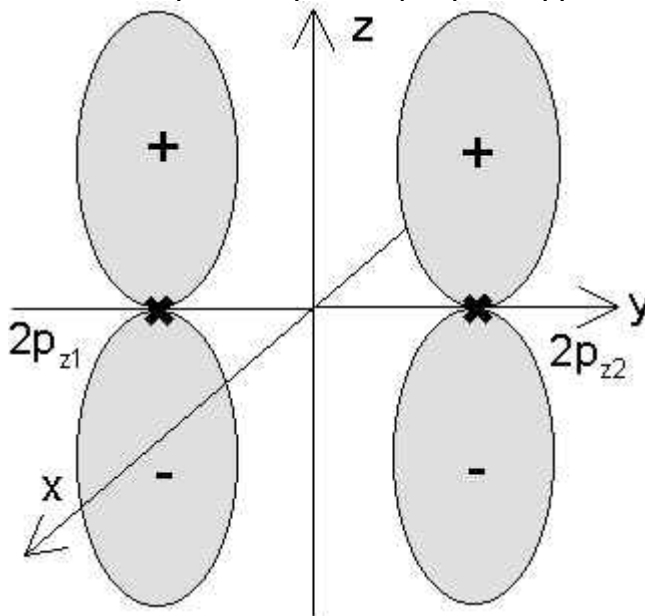
symétrie par rapport à yOz

$$\Rightarrow 2s(-x) = 2s(x)$$

symétrie par rapport à $yOx \Rightarrow 2s(-z) = 2s(z)$

Il en est de même pour $2py$. Par contre, l'orbitale $2px$ est symétrique par rapport à xOy [$2p_x(-z) = 2p_x(z)$] et antisymétrique par rapport à yOz [$2p_x(-x) = -2p_x(x)$].

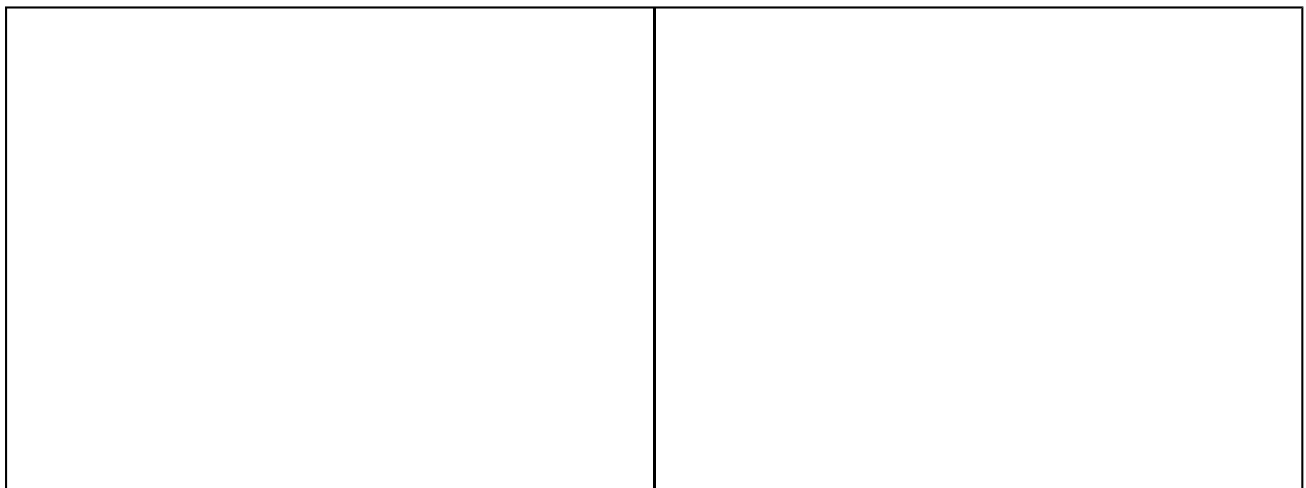
De même, $2pz$ est symétrique par rapport à yOz et antisymétrique par rapport à xOy .



Cela implique nécessairement qu'une orbitale $2px$ du premier atome ne pourra se combiner qu'avec une orbitale $2px$ du second atome. Cette combinaison se fait comme dans le chapitre précédent (pour H_2). On obtient une orbitale moléculaire liante d'énergie plus basse et une orbitale antiliante d'énergie plus élevée. De même, les deux $2pz$ ne se combineront-elles qu'entre elles.

Les orbitales $2p_{z(1)}$ et $2p_{z(2)}$,
 $2p_{x(1)}$ et $2p_{x(2)}$ vont se recouvrir

latéralement. Nous obtenons à partir de chaque couple une OM " π " et une OM " π^* ". Par ailleurs, pour chacun des deux atomes A_1 et A_2 , nous avons deux orbitales de même symétrie, la $2s$ et la $2py$. Si la différence d'énergie entre ces deux orbitales est grande (c'est le cas pour O et F), les deux groupes $2s_{(1)} - 2s_{(2)}$ et $2p_{y(1)} - 2p_{y(2)}$ se combineront séparément. Dans le cas contraire, il y a mélange des deux groupes, et chaque OM sera combinaison linéaire particulière des quatre orbitales $2s^1$, $2s^2$, $2p_{y(1)}$ et $2p_{y(2)}$. Ces dernières OA, dans les deux cas de figure invoqués, vont se recouvrir axialement pour donner des OM " σ " et " σ^* ".



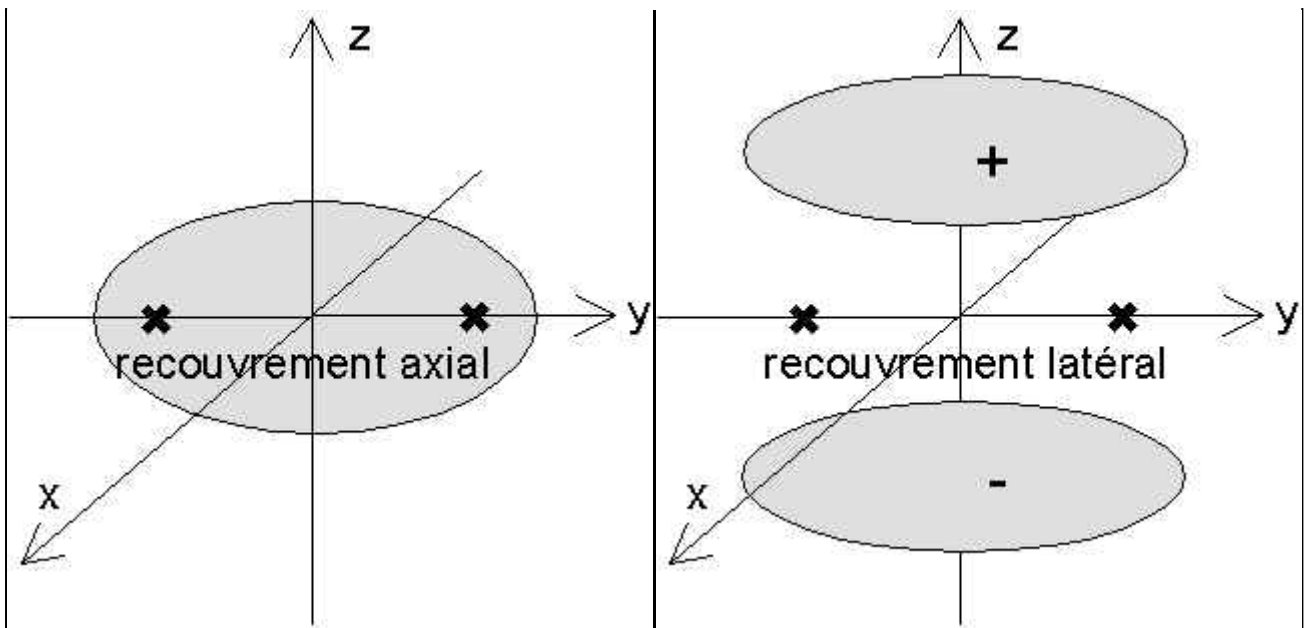


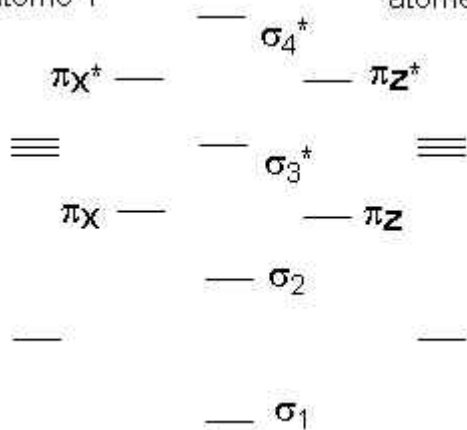
Diagramme des OM d'une molécule $A_1 - A_2$ possédant au plus 10 électrons de valence (N_2).

propriétés de symétrie

Éléments de symétrie	Plan xOy	Plan yOz
Orbitales symétriques	$2s_{(1)} 2s_{(2)} 2p_{y(1)} 2p_{y(2)}$ $2p_{x(1)} 2p_{x(2)}$	$2s_{(1)} 2s_{(2)} 2p_{y(1)} 2p_{y(2)} 2p_{z(1)}$ $2p_{z(2)}$
Orbitales antisymétriques	$2p_{z(1)} 2p_{z(2)}$	$2p_{x(1)} 2p_{x(2)}$

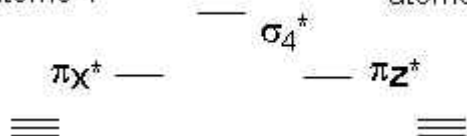
DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES

atome 1 — atome 2 Diagramme des OM d'une molécule A_2 possédant moins de 10 électrons de valence (C_2 et N_2) :



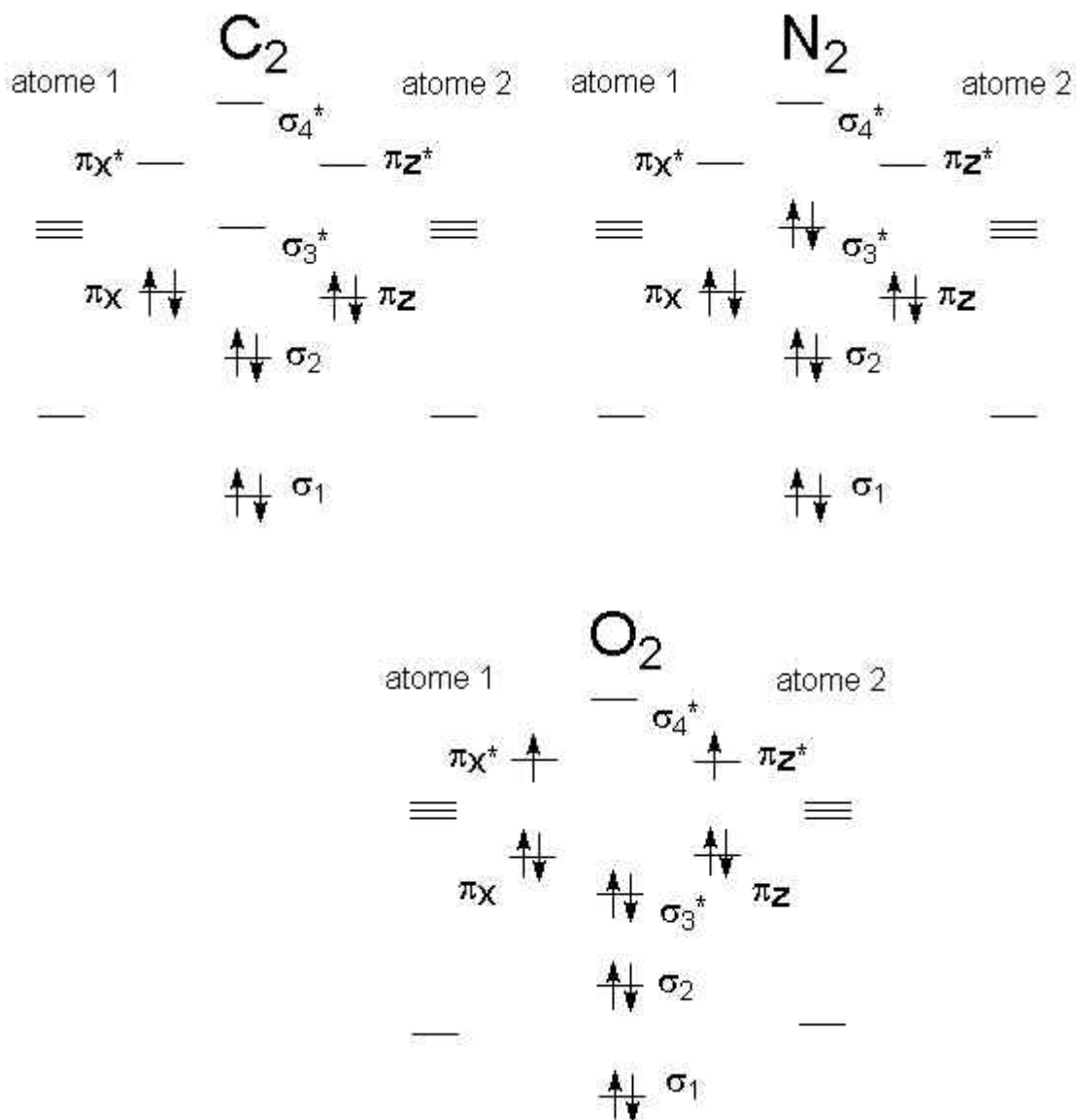
σ_2 et σ_3^* peuvent aussi être toutes deux simultanément non liantes.

atome 1 — atome 2 Diagramme des OM d'une molécule A_2 possédant plus de 10 électrons de valence (O_2 et F_2) :



Ces diagrammes d'OM sont valables toute molécule A_2 de la deuxième période. Étudions quelques cas intéressants :

C_2 (8 él.) N_2 (10 él.) O_2 (12 él.)



L'indice de liaison est donné par la relation suivante :

(nombre d'électrons liants - nombre d'électrons antiliants)/2

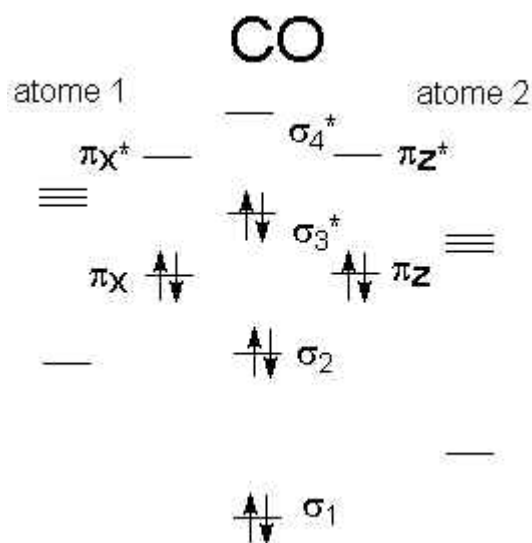
Donc l'indice de liaison vaut 4 pour C_2 , 3 pour N_2 et 2 pour O_2 .

On remarque que la somme des spins (ou spin total) de la molécule O₂ n'est pas nulle, mais vaut 1. Cette molécule possède donc un moment magnétique (proportionnel au spin total), ce qui confère au corps pur O₂ des propriétés paramagnétiques.

3. Molécules diatomiques hétéronucléaires

Le diagramme sera semblable à celui de N₂ ou O₂ (selon le nombre d'électrons de valence des deux atomes), mais à partir de niveaux d'énergie d'OA différents et donc avec des niveaux d'énergie d'OM différents. L'exemple type est celui de CO, le monoxyde de carbone.

OM de la molécule CO



σ_2 et σ_3^* peuvent être considérées ici comme non-liantes. De ce diagramme découle la formule de LEWIS : $\ominus \text{C} \equiv \text{O} \text{I}^{\oplus}$.

5. Molécules plus complexes

Pour appliquer le modèle des orbitales moléculaires ou "Valence Bond" aux autres molécules, il est fait appel à la théorie des groupes. Ainsi, on montre que dans la molécule de méthane, les 4 OA de valence du carbone (2s et trois 2p), ainsi que les 4 OA 1s de l'hydrogène se combinent linéairement en respectant une géométrie tétraédrique. Nous dirons que nous sommes en présence d'un carbone tétraédrique. Dans ce cas, toutes les fonctions d'onde moléculaires seront de type σ , et il est intéressant de préciser la structure du squelette σ obtenu dans d'autres cas de figures.

Dans le cas précédent, à partir de 8 OA, on obtient 4 OM σ de même énergie et 4 OM σ^* de même énergie, allant par paires (liante - antiliante), chaque paire étant associée à une des liaisons de la molécule de méthane.

5.1. Divers types de structures

Structures où l'atome central ne combine que des OA s et p ou des O s et d (exclusivement) avec les atomes périphériques

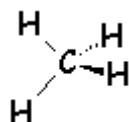
désignation de l'atome central	disposition spatiale	OA de l'atome central non utilisées	exemples
linéaire	ψ_1 et ψ_2 à 180°	Les 2 OA p de l'atome central perpendiculaires aux deux liaisons σ	C dans l'éthy CdI_2
trigonal	ψ_1, ψ_2, ψ_3 à 120° et coplanaires	L'OA p perpendiculaire au plan des OM σ	C dans $\text{d}_{x^2-y^2}$ et c BF_3
tétragonal	$\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ à $109^\circ 28'$: structure tétraédrique	aucune, si on utilise des OA p, deux ($\text{d}_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) si on utilise des OA d	C dans CH GeCl_4

Structures où l'atome central combine des OA s, p et d avec les OA des atomes périphériques

plan-carré	$\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ à 90° : structure plan-carré	L'OA p perpendiculaire au plan du carré, ainsi que les 4 OA d, autres que $\text{d}_{x^2-y^2}$	Ni dans $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, Cu dans $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
bipyramidal trigonal	ψ_1, ψ_2, ψ_3 à 120° et coplanaires, ψ_4, ψ_5 perpendiculaires à ce plan et formant entre elles un angle de 180°	les 4 OA d, autres que $\text{d}_{x^2-y^2}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, PF_5
octaédrique	$\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5, \psi_6$ pointant aux sommets d'un octaèdre régulier :	les 3 OA d, autres que $\text{d}_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}	SF_6 , $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$

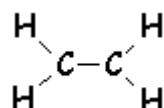
5.2. Représentation de quelques molécules présentant uniquement des OM σ

Le méthane : Le carbone combine ses OA 2s et 2p avec les OA 1s des 4 H. On obtient donc 4 OM σ et 4 OM σ^* ; le carbone apporte 4 électrons de valence, les 4 hydrogènes 1 chacun :



5.3. Recouvrement latéral des OA non utilisées pour le squelette σ : OM π

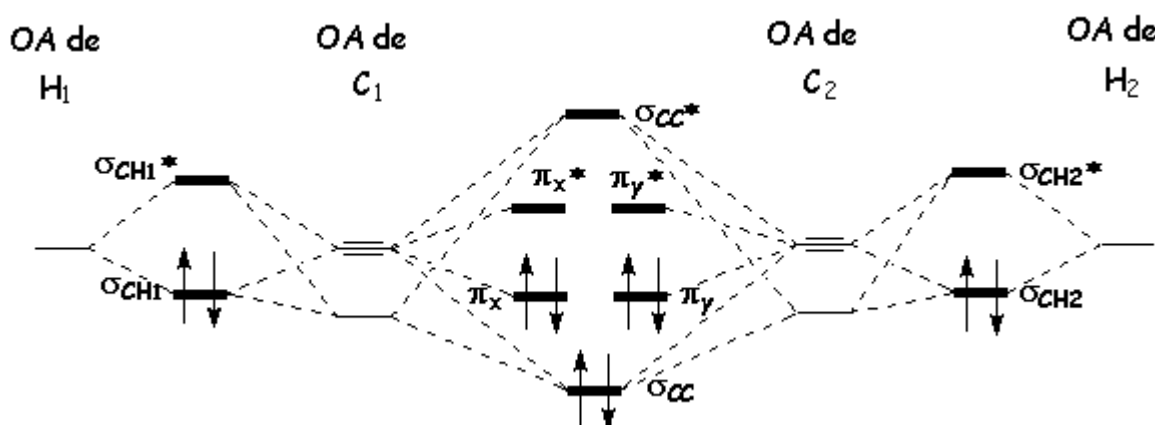
Étudions la molécule d'éthène C_2H_4 . Les deux carbones sont trigonaux et le squelette σ de la molécule est facile à représenter dans le plan xOy :



On constate qu'il reste sur chaque carbone une OA perpendiculaire au plan de la molécule : OA p_z . Elle dispose encore d'un électron. Il y aura recouvrement latéral des OA p_z des deux atomes de carbone pour donner une OM π liante, de basse énergie, et une OM π^* . Seule l'OM π contient les deux électrons de liaison.

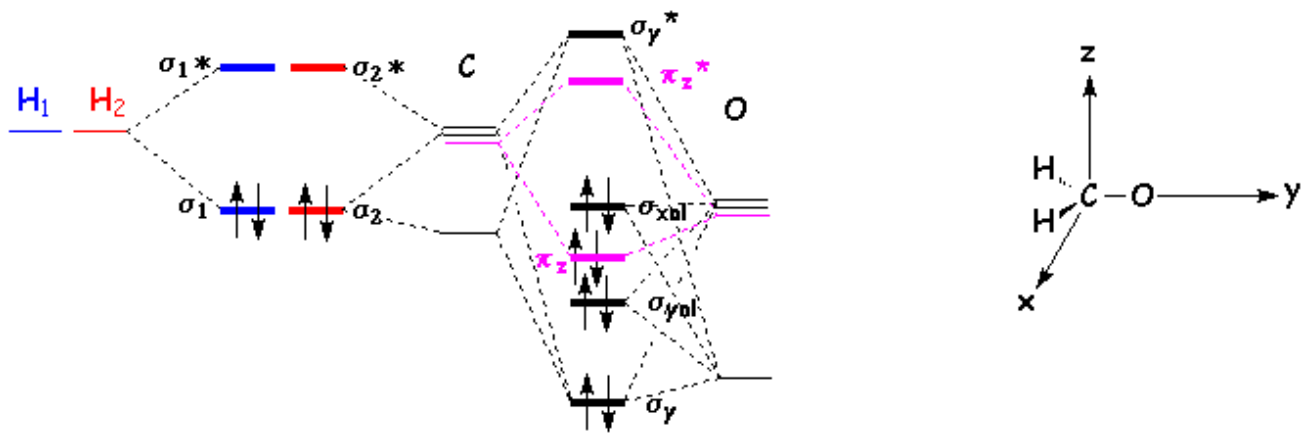
Le squelette σ d'une molécule sera déterminé par la connaissance préalable de sa géométrie. L'intérêt de l'étude portera sur les OM π formées ainsi que sur l'extension possible de ces OM à toute ou partie de la molécule : ce sera l'étude de la mésomérie, approfondie dans la [théorie de Hückel](#).

Autre exemple : l'éthyne. Le squelette σ est linéaire. Il reste sur chaque carbone deux OA non hybridées parallèles deux à deux ; p_x et p_z : on obtient donc deux systèmes π perpendiculaires, π_x et π_y :



Systèmes dissymétriques : le groupement carbonyle $C = O$.

Le carbone est trigonal, l'oxygène linéaire : On constate la présence de deux OM non liantes sur l'oxygène : exemple du méthanal



5.4. Modèle VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

Ce modèle permet de déterminer par des considérations très simples la structure d'une molécule contenant autre chose qu'un métal de transition. Il s'agit surtout de molécules formées d'un atome central entouré d'atomes très électronégatifs (halogènes, oxygène, soufre).

On compte d'abord le nombre d'électrons entourant l'atome central : - ceux provenant de cet atome (électrons de valence, soit 7 pour Cl par exemple).

- ceux provenant des atomes périphériques : il s'agit de ceux donnés par chacun de ces atomes pour créer la liaison avec l'atome central (la "valence" habituelle de ces atomes : un pour les halogènes, deux pour O et S)

- On y rajoute les électrons apportés par les charges négatives quand il s'agit d'ions négatifs.

- On en retranche les électrons ayant disparu par création d'une charge positive (ions positifs), et, comme on n'étudie ici que le squelette σ , il faut en retrancher deux électrons par liaison π existant dans la molécule. C'est ainsi que O, lorsqu'il donne deux électrons à l'atome central, sera lié à celui-ci par une double liaison ($\sigma + \pi$) ; globalement, "O =" n'ajoutera ni ne retranchera d'électrons à l'atome central. Il est rappelé que "-OH" et "-O⁻" se comportent comme "-X".

Cette somme est divisée par deux, et l'on obtient le nombre de paires s (liantes ou non liantes) entourant l'atome central. À chaque valeur de ce nombre correspond une géométrie particulière pour la disposition de ces paires :

- 2 paires : structure linéaire
- 3 paires : structure triangulaire
- 4 " : " tétraédrique

- 5 " : " bipyramidale trigonale
- 6 " : " octaédrique
- 7 " : " octaédrique déformée

Parmi ces paires certaines sont libres, d'autre liantes. On étudie l'interaction entre ces deux types de paires et entre le même type :

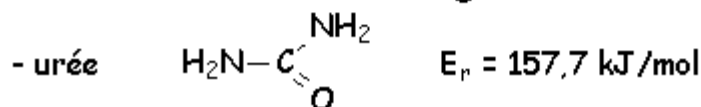
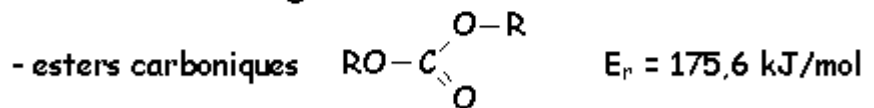
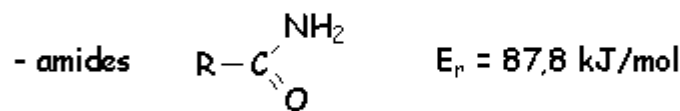
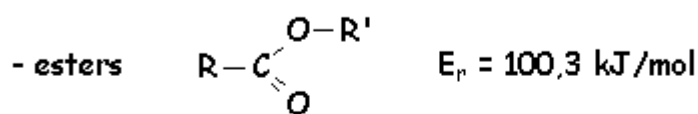
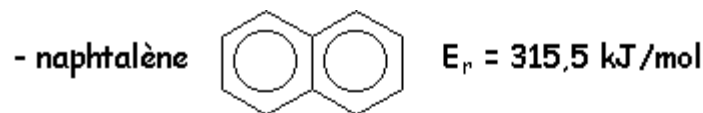
- Paire Libre-Paire Libre (PL-PL)

- Paire Libre - Paire liante (PL-PI)

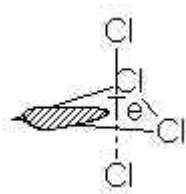
- Paire liante-paire liante (PI-PI). Ces interactions ne sont déstabilisatrices que si l'angle entre les paires est $< 100^\circ$ (plus l'angle est petit, plus l'interaction est forte). Les paires libres ayant leurs électrons plus proches de l'atome central, ce sont elles qui provoqueront les interactions déstabilisatrices les plus fortes.

Quelques exemples : PF_5 , ClF_3 , TeCl_4

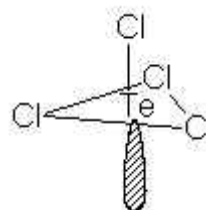
- PF_5 : P apporte 5 électrons de valence. Les 5 F amènent 1 électron chacun car le fluor est monovalent dans les fluorures. Au total 10 électrons, donc 5 paires, entourent P. Or PF_5 présente 5 paires liantes, donc il n'y a pas de paires libres. La structure de PF_5 est donc :



- TeCl_4 : Te apporte 6 électrons de valence. Les 4 Cl amènent un électron chacun. Au total 10 électrons, donc 5 paires, entourent Te. Or TeCl_4 présente 4 paires liantes, il y a donc une paire libre. Il y a deux structures possibles pour TeCl_4 :



et

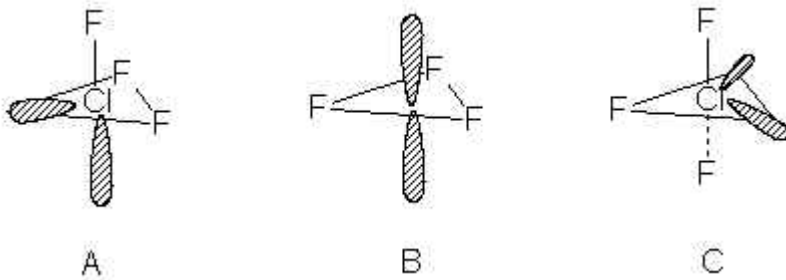


A

B

On constate que dans A il y a deux interactions PL-Pl à 90° , alors que dans B il y en a trois. A est donc la structure la plus stable et donc celle que l'on trouvera : structure zigzag :

ClF_3 : vérifier qu' il y a également 5 paires autour de Cl , dont deux paires libres, ce qui permet trois arrangements :



Vérifier que A est la bonne structure.

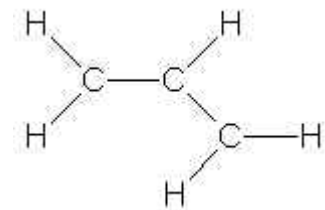
6. Résonance et mésomérie

6.1. Molécules polyatomiques conjuguées (voir aussi la Théorie de Hückel)

6.1.1. Le radical allyle $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2^\bullet$

C'est un des exemples les plus simple de système π conjugué.

Chaque carbone est hybridé sp^2 (approximativement) et le squelette σ est :



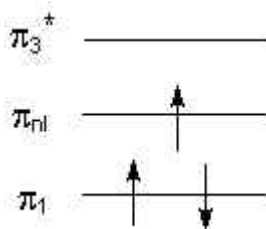
Il reste donc sur chaque C une OA pz et un électron. Comme ces 3 OA ont même symétrie par rapport aux éléments de symétrie de la molécule, elles pourront se combiner linéairement pour donner 3 OM π d'énergie différente. Soit α la valeur de l'énergie d'un électron dans une OA pz , β l'énergie supplémentaire d'un électron dans une OM π provenant de la combinaison de deux OA pz . Ainsi, dans l'éthène, les deux électrons π ont une énergie égale à $2(\alpha + \beta)$. S'il n'y avait pas conjugaison entre la double liaison et le carbone radicalaire du radical allyle, l'énergie des 3 électrons serait égale à $3\alpha + 2\beta$.

Or le calcul basé sur le fait que l'énergie du système doit être minimale, impose une participation de toutes les OA à chaque OM π , et donne les résultats suivants :

$$E_1 = \alpha - \beta\sqrt{2} \quad E_2 = \alpha + \beta\sqrt{2} \quad E_3 = \alpha$$

Soit le diagramme d'énergie suivant (avec 3 électrons)

Les 3 O.M.



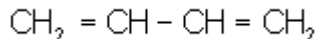
La somme des énergies électroniques du système π conjugué vaut :

$$\sum E_i = 3\alpha + 2\beta\sqrt{2} = 3\alpha + 2,818\beta$$

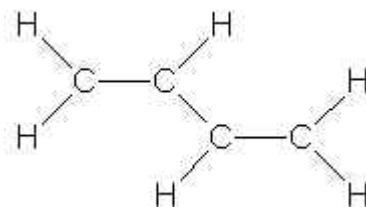
La différence d'énergie entre celle du système conjugué (réel) et celle du système non conjugué (hypothèse de travail) est appelée énergie de conjugaison ou énergie de résonance. Elle indique donc une stabilisation (puisque β est négatif) de la structure par rapport à la molécule non conjuguée. C'est cette stabilisation que l'on appelle résonance. Les électrons sont dits délocalisés car on peut retrouver le même électron d'un bout à l'autre de la molécule :

Cela indique aussi qu'une réaction ayant lieu à une extrémité de la molécule peut se propager à l'autre extrémité.

6.1.2. Le butadiène :



Le squelette σ est le suivant (hybridation sp^2 pour chaque carbone)



Le diagramme des OM π du butadiène :

$$\psi_4 \quad E_4 = \alpha - \frac{1 + \sqrt{5}}{2}\beta$$

$$\psi_3 \quad E_4 = \alpha - \frac{1 - \sqrt{5}}{2}\beta$$

$$\psi_2 \quad E_4 = \alpha + \frac{1 - \sqrt{5}}{2}\beta$$

$$\psi_1 \quad E_4 = \alpha + \frac{1 + \sqrt{5}}{2}\beta$$

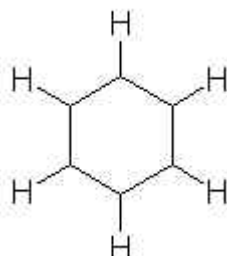
La somme des énergies des 4 électrons π de ce système conjugué est égale à :

$$\sum E = 4\alpha + 4,47\beta \quad . \text{ L'énergie de résonance } E_r \text{ vaut : } E_r = (4\alpha + 4,47\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0,47\beta$$

Les fonctions d'onde sont également délocalisées, ainsi que les électrons qu'elles contiennent. [Voir l'expression de ces fonctions d'onde](#)

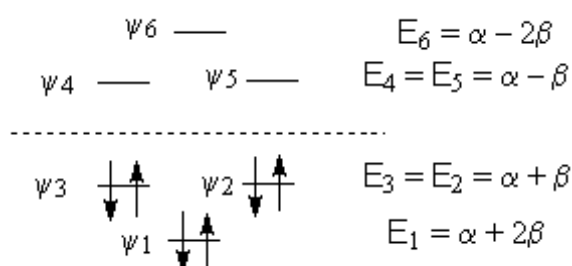
6.1.3. Le benzène C_6H_6

Chaque carbone est hybridé sp^2 . Voici son squelette σ :



Les 6 OA pz se combinent. Les résultats sont les suivants : [\(voir aussi l'expression des fonctions d'onde\)](#)

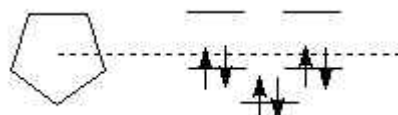
diagramme énergétique des 6 OM π obtenues :



L'énergie totale du système p non conjugué (cyclohexatriène) vaut : $6\alpha + 6b$. Celle du système aromatique réel (π conjugué) vaut $6\alpha + 8\beta$. L'énergie de conjugaison vaut donc 2β . Pour qu'un cycle soit aromatique, il faut et il suffit que son système π comporte $4n + 2$ électrons, $n \in \mathbb{N}^*$.

Il existe une méthode mnémotechnique permettant de représenter qualitativement les niveaux d'énergie d'un système aromatique. On dessine le cycle, un sommet pointant vers le bas. Les niveaux d'énergie sont situés en face des sommets du polygone, le niveau des OA pz (α) passant par le centre du polygone.

Exemple : l'anion cyclopentadiényle $C_5H_5^-$: Il possède bien 6 électrons π , il est donc aromatique.



6.2. Mésonérie

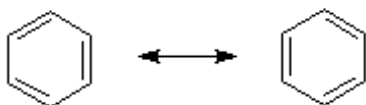
La description "OM" des structures π conjuguées n'est pas simple et présente une lourdeur certaine de manipulation. Aussi utiliserons-nous une description plus ancienne, plus rudimentaire, mais plus facile à manier, et qui, pour les résultats qualitatifs que nous recherchons, est suffisante.

6.2.1. Formes limites

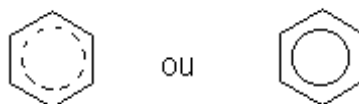
Lorsque l'on considère les molécules que nous venons d'étudier, on est frappé par la délocalisation du système d'électrons π .

Aussi peut-on, à partir de formules développées classiques, où la délocalisation n'apparaît pas, écrire des déplacements des électrons π donnant de nouvelles structures, appelées formes mésomères, qui sont une autre représentation de la même molécule. Pour représenter totalement cette molécule, on devra dessiner plusieurs de ces formes mésomères, qui contribueront chacune pour une part donnée à la formule réelle, que l'on obtient par la méthode OM.

Prenons le cas du benzène :



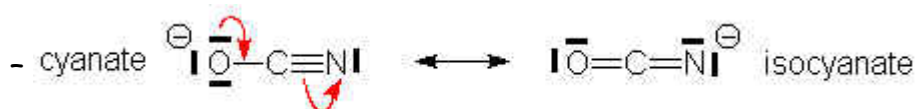
On peut aussi dessiner la deuxième structure en faisant se déplacer chaque doublet π de liaison, d'une liaison à l'autre (flèches courbées). Entre les deux, on dispose la double flèche \longleftrightarrow , indiquant l'équilibre mésomère entre les deux formes. Ces deux formes étant deux représentations limites de la même molécule, la réalité sera intermédiaire, et on essaye de représenter un "hybride de résonance", grâce à des pointillés qui courent sur toutes les liaisons où il y a délocalisation du système π :



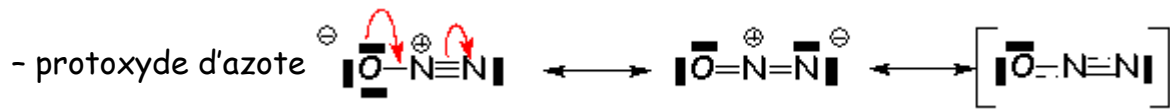
Pour le benzène, on tracera un cercle au centre de la molécule.

6.2.2. Quelques exemples

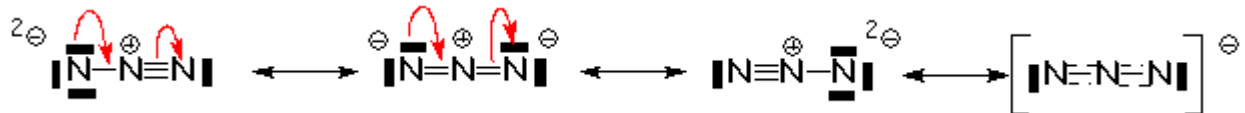
On peut distinguer les formes mésomères discernables :



hybride de résonance : $\left(\text{O}=\text{C}=\text{N} \right)^{\ominus}$

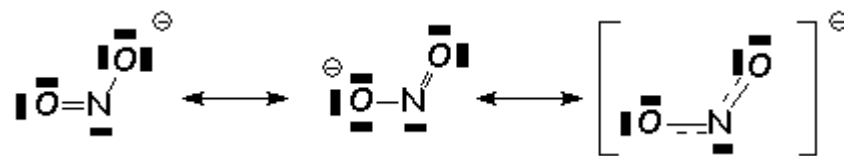


- ion azoture

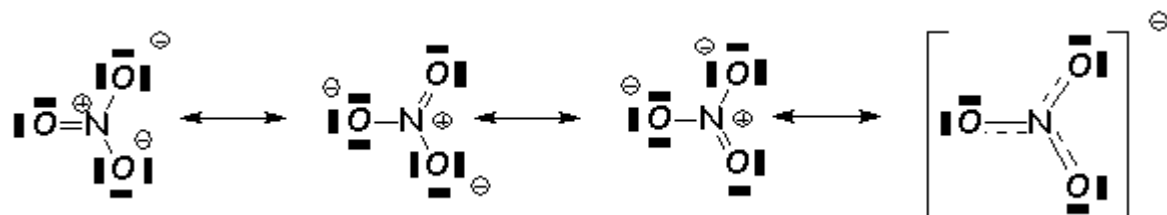


et les formes mésomères indiscernables :

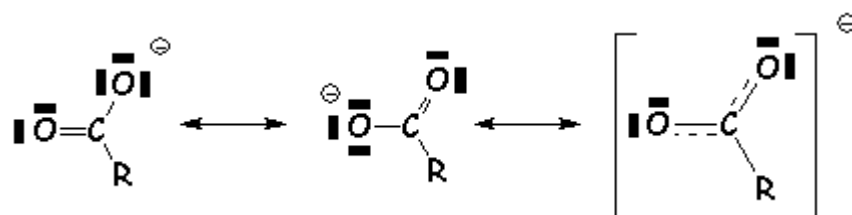
- ion nitrite



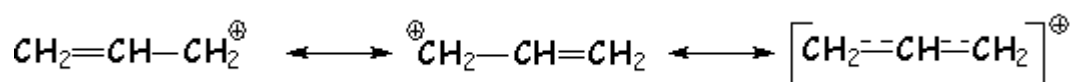
- ion nitrate



- ion carboxylate



- cation allylique

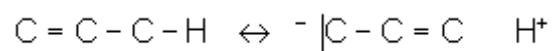


6.2.3. Conditions de la résonance

Entre les diverses formules possibles d'un composé soumis à la mésomérie, on procède à un choix raisonnable en s'appuyant sur quelques règles issues de l'expérience ou du

calcul.

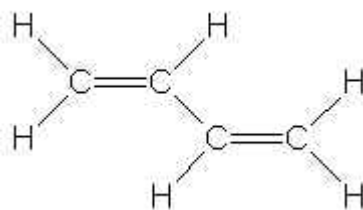
La résonance ne fait intervenir, en général, que les doublets π et n des molécules. Les doublets s des liaisons C-H peuvent être considérés comme pouvant parfois participer à la résonance : (hyperconjugaison)



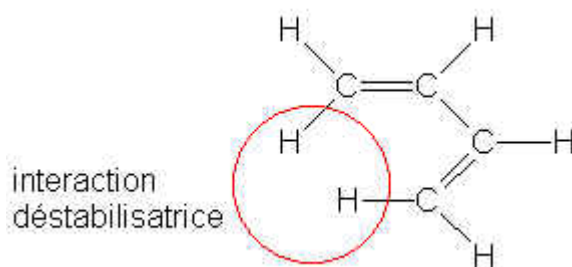
Lorsqu'il s'agit d'atomes de la 2^{ème} période, la couche externe ne doit pas dépasser 8 électrons. Il n'est pas interdit d'écrire des formules limites dans lesquelles la couche externe est incomplète. La résonance est d'autant plus importante que les structures limites correspondent à des niveaux énergétiques plus proches, voire identiques, par exemple dans le cas de l'ion nitrate.

La résonance augmente quand le domaine de libre circulation des électrons s'étend. Elle est aussi fonction de l'angle de torsion entre les deux systèmes π :

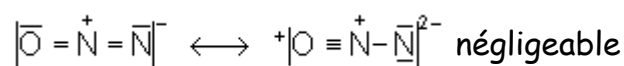
butadiène *s-trans* : résonance maximale



butadiène *s-cis* : résonance minimale



Les formules limites dans lesquelles voisinent des charges de même signe ont une contribution négligeable à la structure :



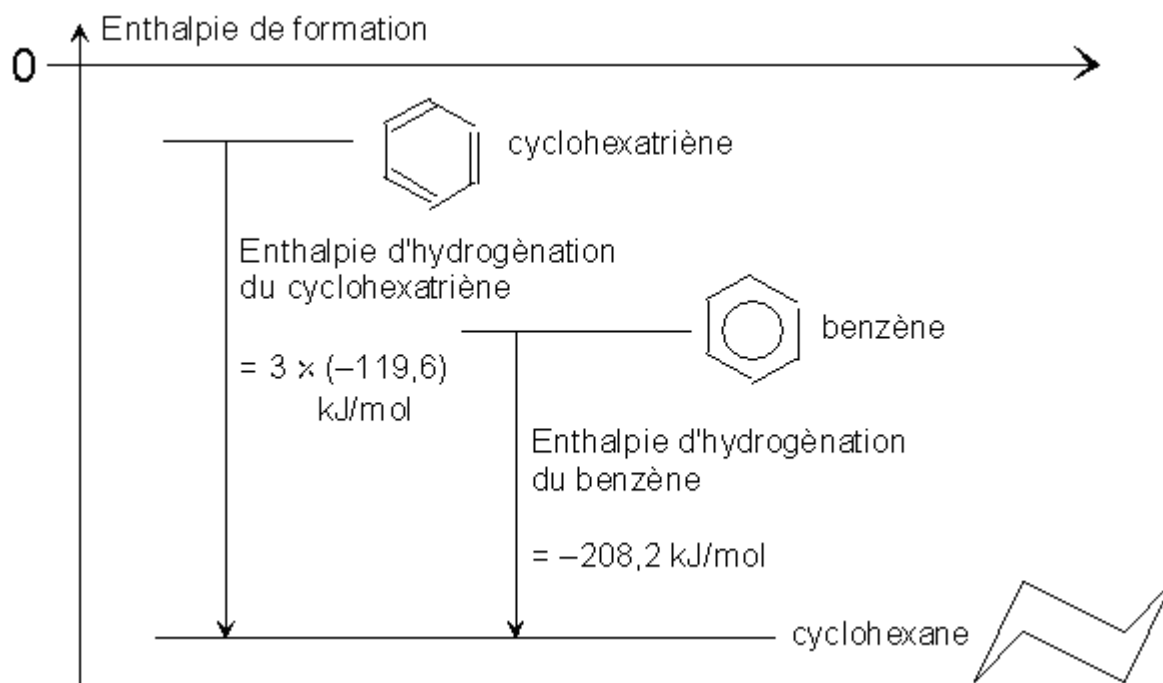
6.3. Conséquences de la résonance.

Nous verrons tout au long du cours de chimie organique l'influence de ce phénomène sur les diverses réactions que nous rencontrerons. Attardons-nous simplement sur

l'aspect thermodynamique et sur les conséquences spectrales de la résonance.

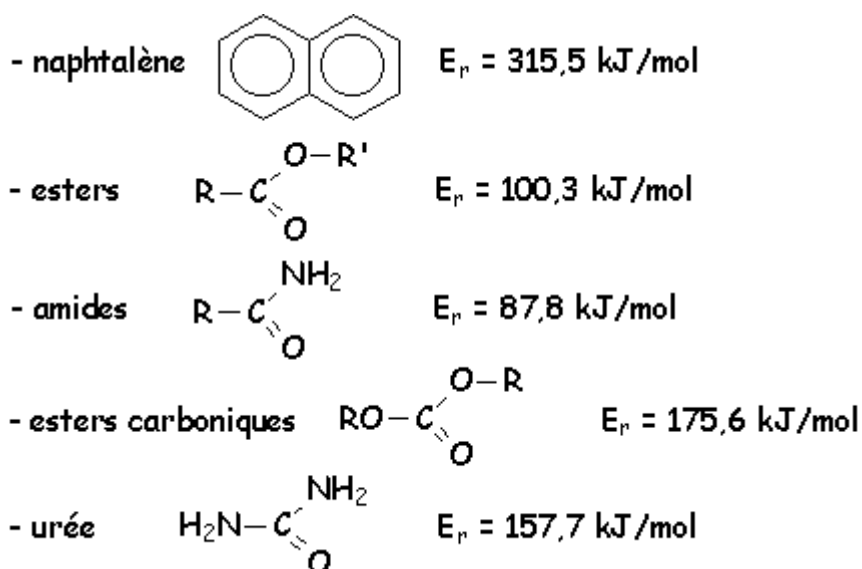
6.3.1 Énergie de résonance. Définition thermodynamique.

On peut la mettre en évidence par l'enthalpie d'hydrogénation d'un composé (chaleur à pression constante), moins négative que celle attendue si la résonance n'existait pas :



On en déduit l'énergie de résonance $E_r = 150,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Quelques autres valeurs de E_r :



Une énergie de résonance supplémentaire apparaît lorsque certains substituants du cycle aromatique permettent d'augmenter le domaine de libre circulation des électrons :

phénol ϕ —OH $E_r = 180 \text{ kJ/mol}$

benzonitrile ϕ —C \equiv N $E_r = 171,5 \text{ kJ/mol}$

6.4.2. Spectroscopie électronique (UV - visible).

Nous étudierons toutes les conséquences de la résonance sur les spectres UV - visible dans le cours de spectroscopie.