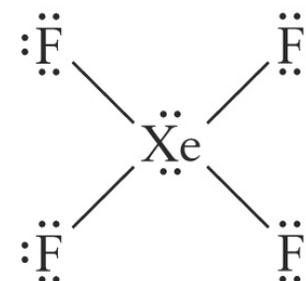
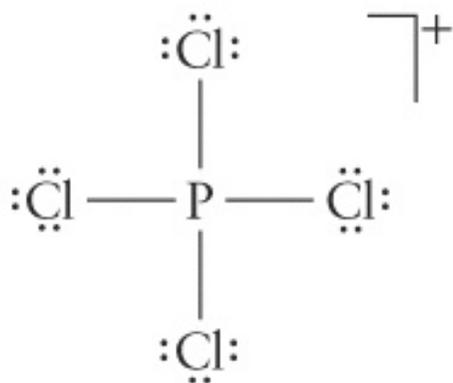


Exceptions à la règle de l'octet

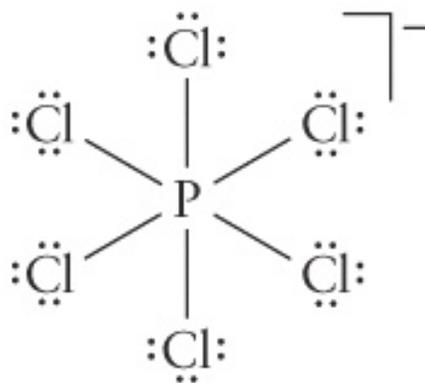
Participation des orbitales p ou d
vides: **couches de valence étendues,**
les composés hypervalents
(composés avec formellement plus
que 8 électrons de valence)



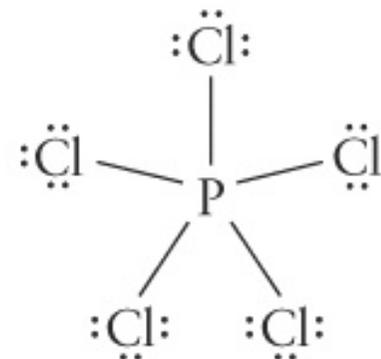
31 Xenon tetrafluoride, XeF_4



(a) PCl_4^+



(b) PCl_6^-

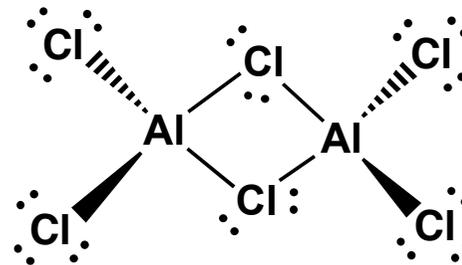
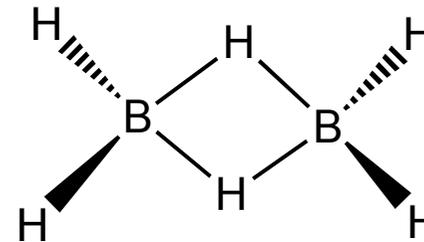
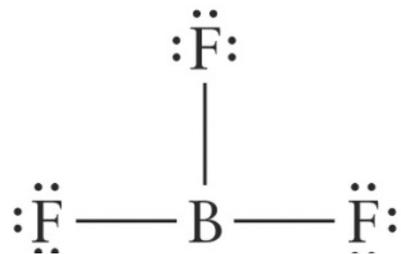


(c) PCl_5

Autres exemples: SF_6 , ICl_2^- , PO_4^{3-} , I_3^-

Exceptions à la règle de l'octet

Chimie du groupe 13: **octet incomplet**
(composés avec formellement moins
que 8 électrons de valence)



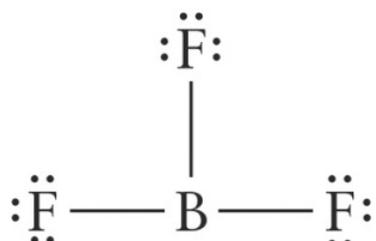
Liaisons covalentes de coordination: deux atomes partagent 2 électrons (un contribue 2 et l'autre 0)

Exemple: formation d'une liaison entre:

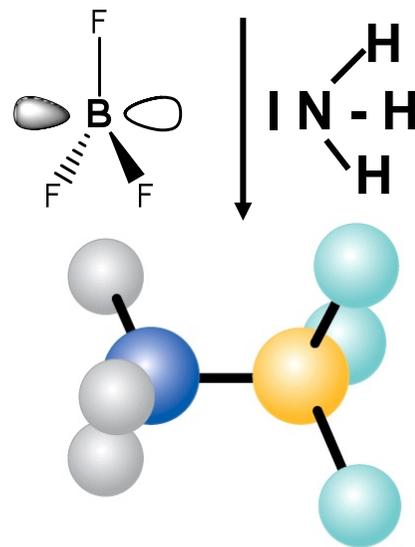
Un acide de Lewis: susceptible d'accepter un doublet électronique car contient des orbitales *p* ou *d* (métaux de transition !) vides.

Une Base de Lewis: fournit un doublet libre

Acide de Lewis: BF_3



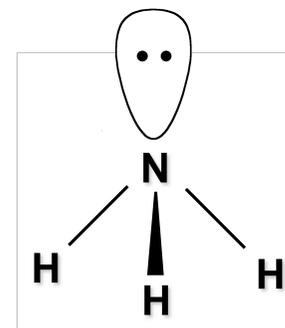
Le Bore est susceptible d'accepter un doublet d'électron



39 NH_3BF_3

Base de Lewis: NH_3

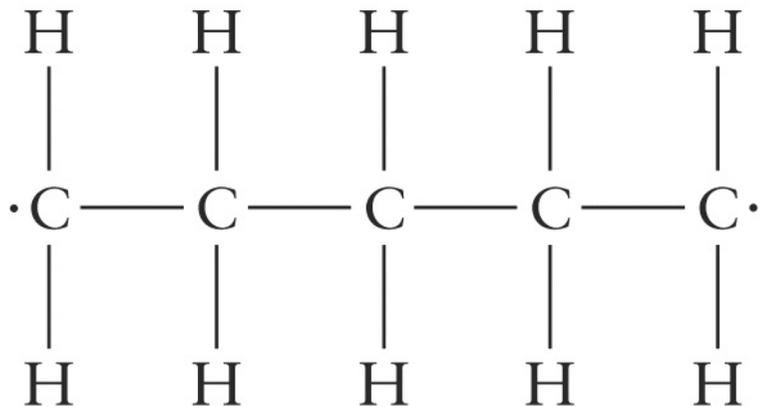
L'azote possède un doublet libre



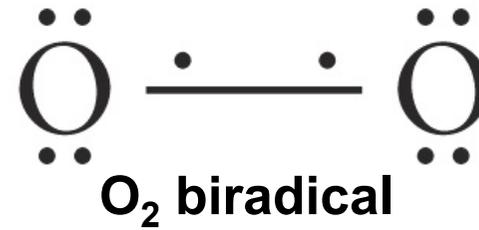
Complexes acide-base de Lewis

Les radicaux

Radicaux:
molécules avec un ou plusieurs
électrons non-appariés



25 A biradical



Les radicaux

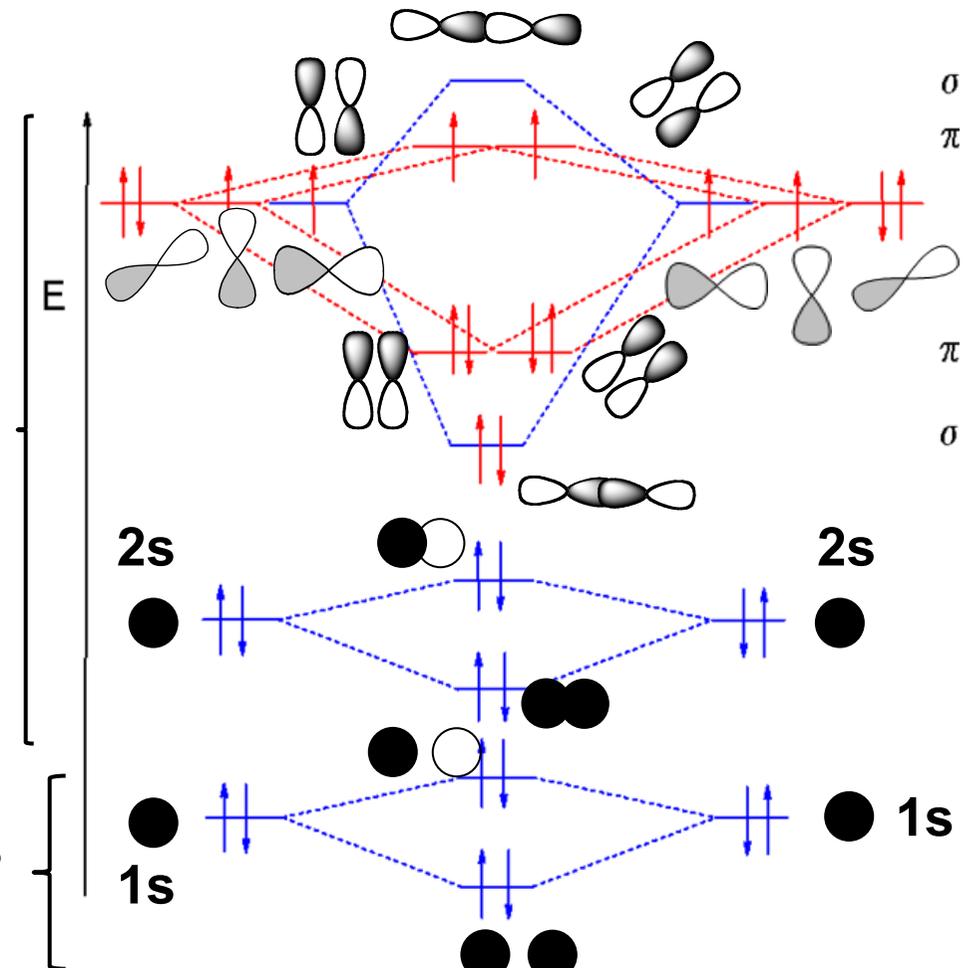


Pourquoi la molécule d'oxygène est-elle paramagnétique ?

Orbitales moléculaires de valence

Orbitales moléculaires de cœur

Diagramme d'orbitales



Charge d'un atome dans une molécule

La charge d'un atome dans une molécule n'est pas une observable!

Pour définir la charge Q_i d'un atome i appartenant à une molécule, il faut compter combien d'électrons N appartiennent à l'atome i et les comparés aux V électrons de valence de l'atome isolé : $Q = V - N$

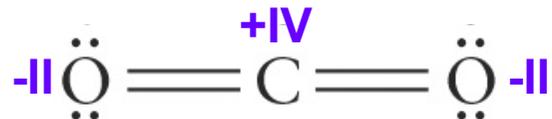
Limite ionique:

les électrons liants sont attribués à l'élément avec l'électronégativité la plus haute:

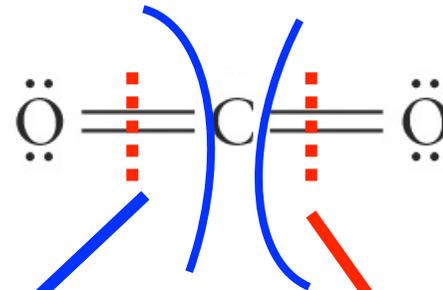
Nombre d'oxydation

$Q^{ox} = V - L - P$ (pour l'élément avec l'EN la plus grande)

$Q^{ox} = V - L$ (pour l'autre)



Formule pas applicable si les atomes liés ont la même EN.



2 cas extrêmes
L: nombre d'électrons sous forme de doublets libres
P: nombre d'électrons dans doublets partagés

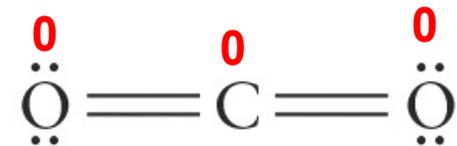
A quels atomes appartiennent les électrons des liaisons?

Limite apolaire:

les électrons des liaisons sont divisés de manière égale entre les 2 atomes qui constituent la liaison

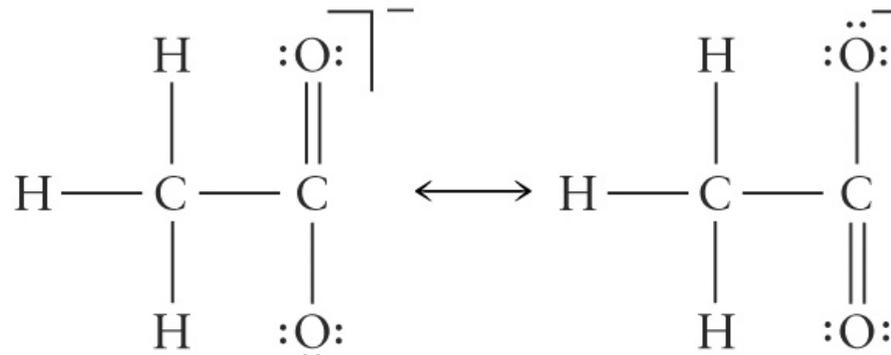
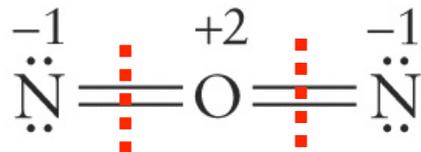
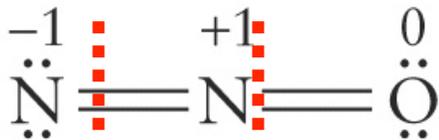
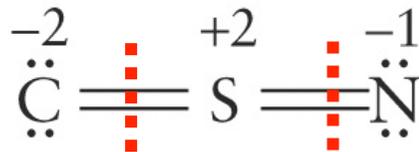
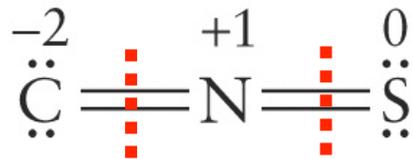
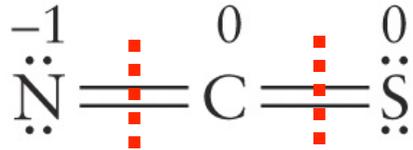
charge formelle

$Q^{form} = V - (L + 1/2P)$

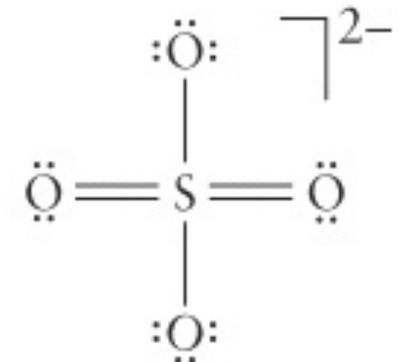
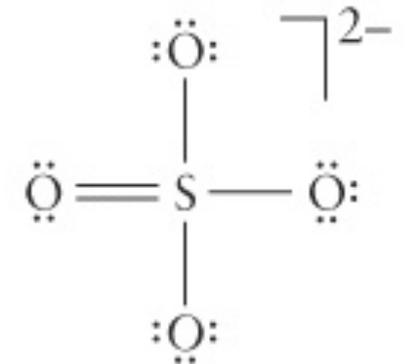
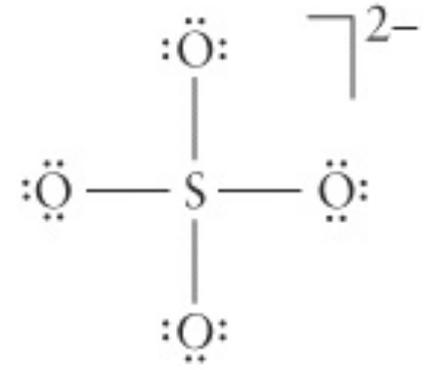
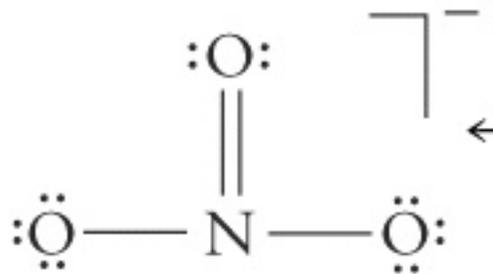


Charges formelles et nombres d'oxydation

Les charges formelles sont indiquées. Quels sont les nombres d'oxydation?



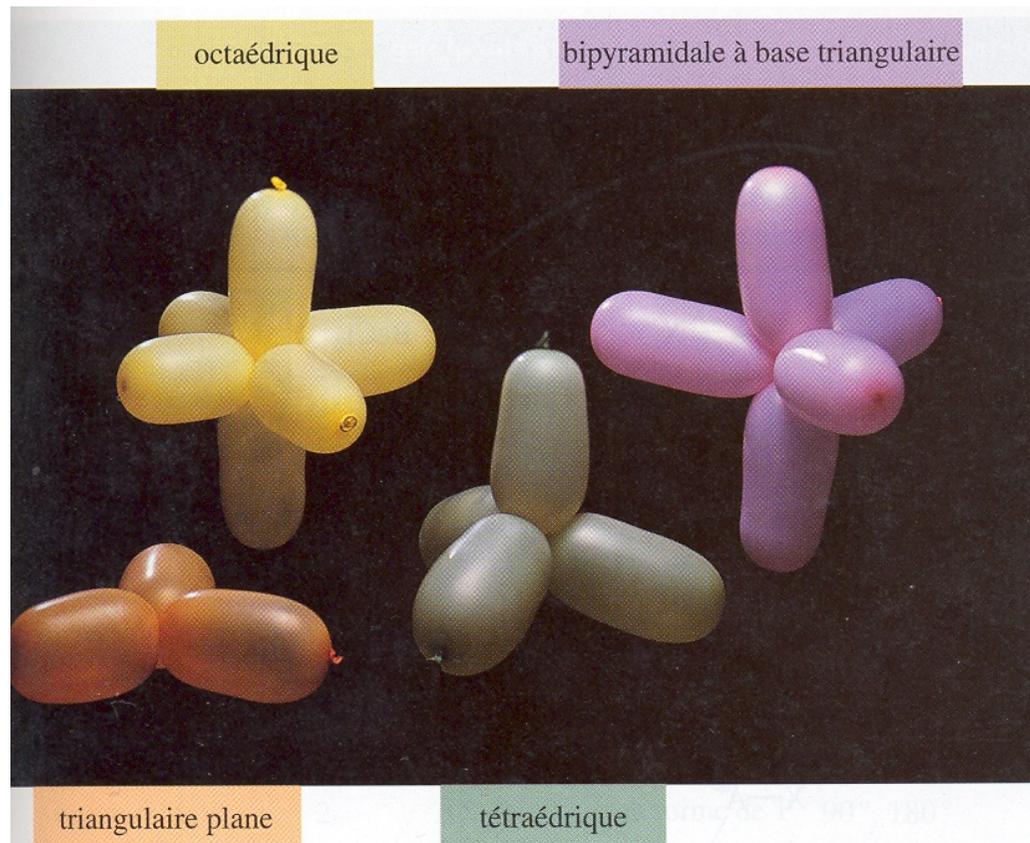
Quelles sont les charges formelles et les nombres d'oxydation?



Formes des molécules

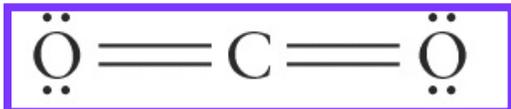
Le modèle VSEPR: Valence Shell Electron Pair Repulsion Model (modèle de répulsion des doublets électroniques de la couche de valence)

- 1) Répulsion entre les doublets électroniques → ils tentent de s'écarter le plus possible**
- 2) Les doublets libres prennent plus de place**

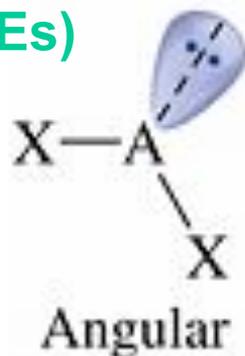


Le modèle VSEPR

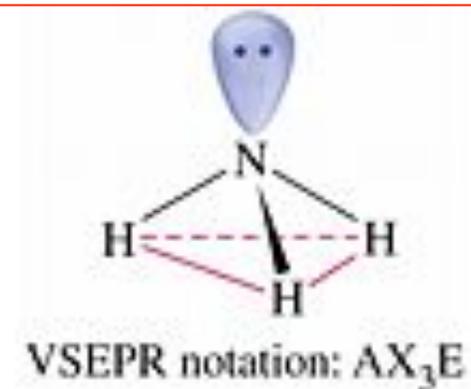
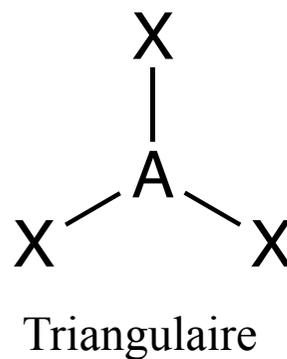
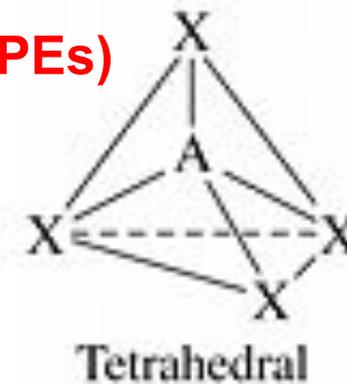
Linear (2 PEs)



(3 PEs)



(4 PEs)

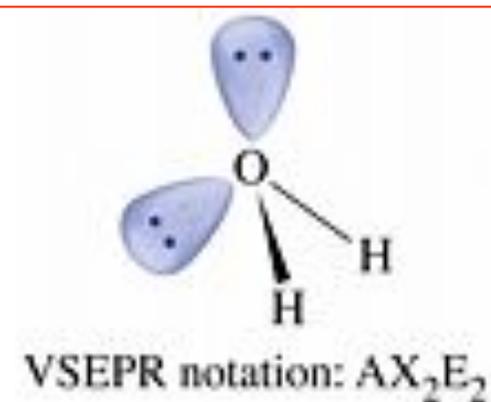


Formule générique: AX_nE_m

A=atome central

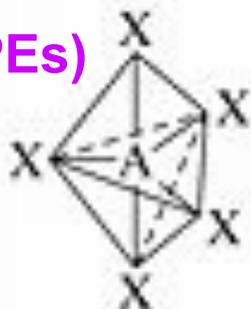
X=atome lié

E=un doublet libre

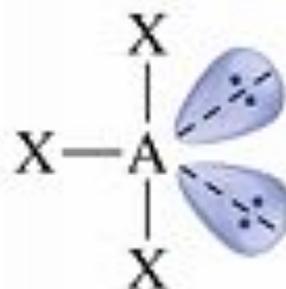


Le modèle VSEPR

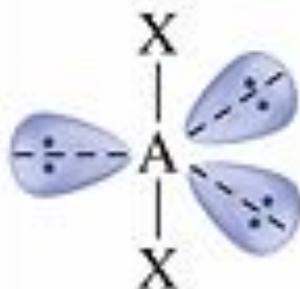
(5 PEs)



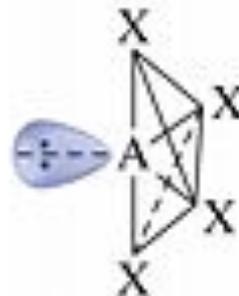
Trigonal
bipyramidal



T-shaped

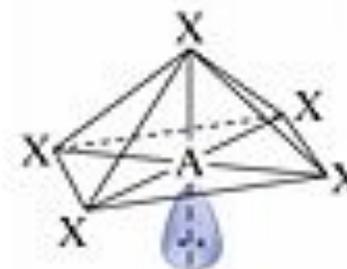


Linear

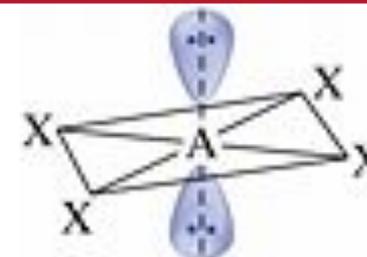


Seesaw

6 PEs

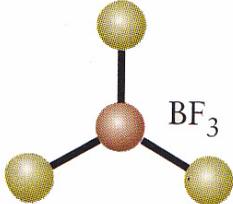
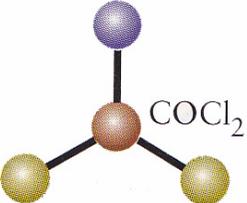
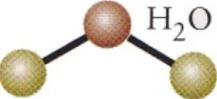
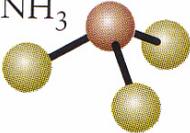
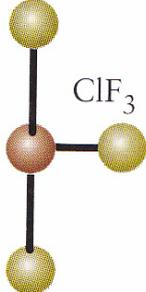


Square
pyramidal

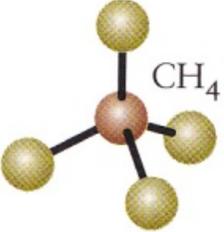
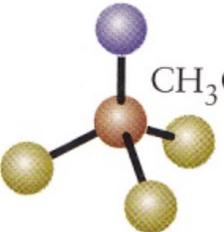
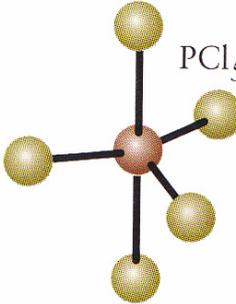
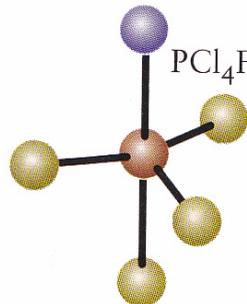
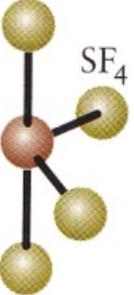
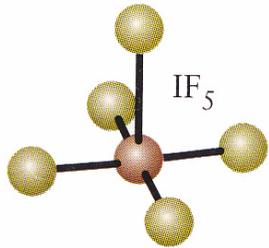
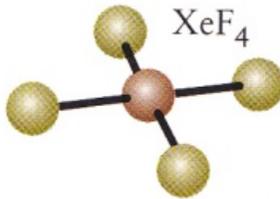
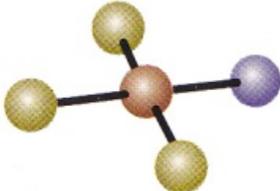
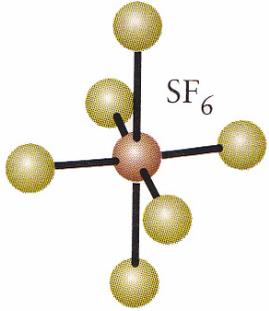
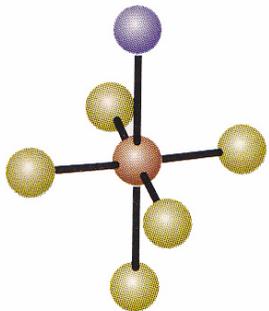


Square
planar

Le modèle VSEPR

Type VSEPR	Apolaire	Polaire	Type VSEPR	Apolaire	Polaire
AX ₂	 CO ₂	 HCN	AX ₂ E ₄	 in- connu	 in- connu
AX ₂ E		 SO ₂ , O ₃	AX ₃	 BF ₃	 COCl ₂
AX ₂ E ₂		 H ₂ O	AX ₃ E	 NH ₃	
AX ₂ E ₃	 XeF ₂	 BrICl ⁻	AX ₃ E ₂	 ClF ₃	

Le modèle VSEPR

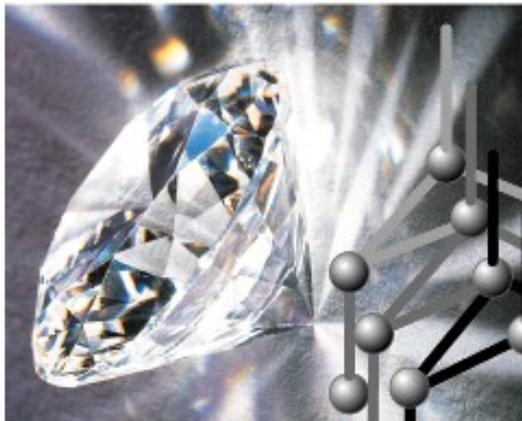
Type VSEPR	Apolaire	Polaire	Type VSEPR	Apolaire	Polaire
AX_4	 <p><chem>CH4</chem></p>	 <p><chem>CH3Cl</chem></p>	AX_5	 <p><chem>PCl5</chem></p>	 <p><chem>PCl4F</chem></p>
AX_4E		 <p><chem>SF4</chem></p>	AX_5E		 <p><chem>IF5</chem></p>
AX_4E_2	 <p><chem>XeF4</chem></p>		AX_6	 <p><chem>SF6</chem></p>	

La chimie du carbone (chimie organique)

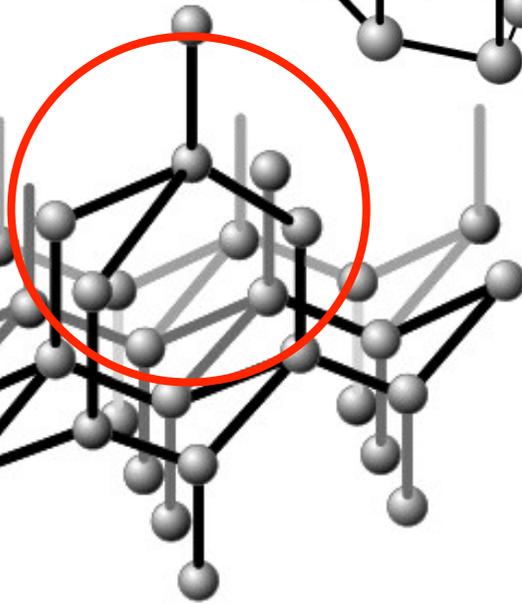
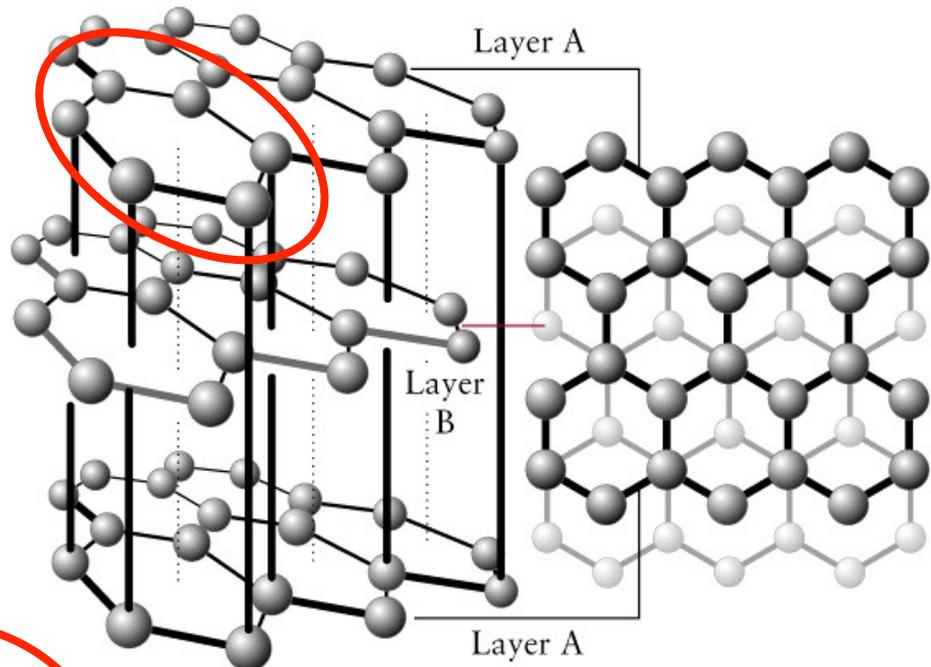
Les formes allotropiques du carbone

Graphite: feuillets plans d'atomes de carbone dans un réseau hexagonal (**solide noir brillant qui conduit l'électricité**)

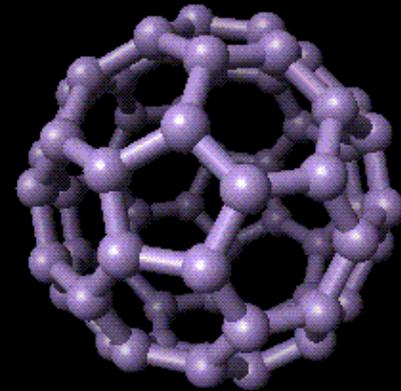
Diamant:
chaque atome est liés à ses 4 voisins selon un tétraèdre



- isolant électrique
- meilleur conducteur de chaleur
- substance la plus dure

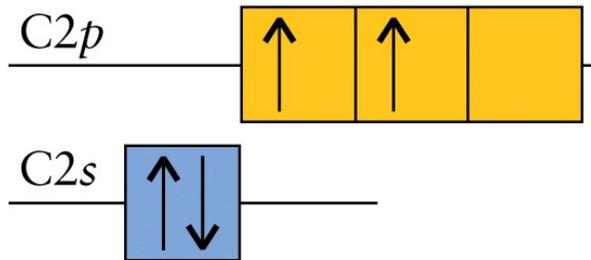


fullérènes

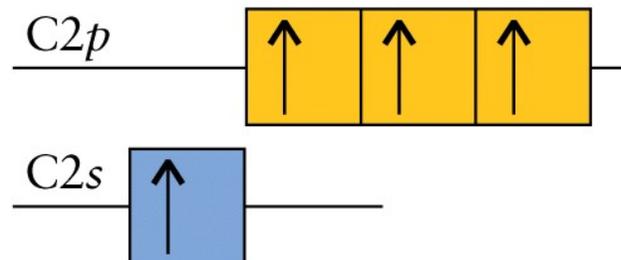


C_{60}

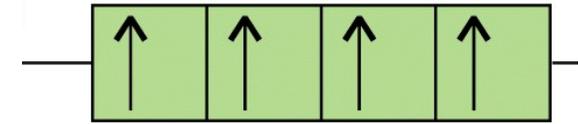
Liaisons carbone-carbone



Configuration de valence du C à l'état fondamental (2 liaisons possibles car $2e^-$ non-appariés)



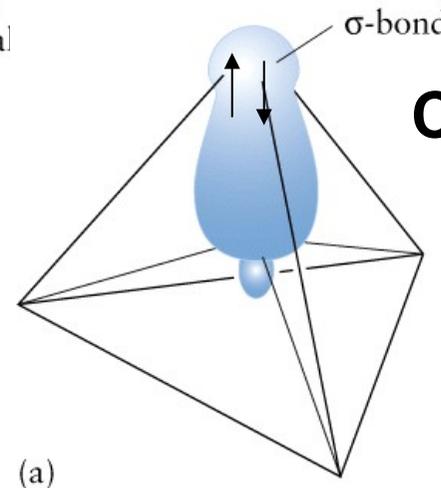
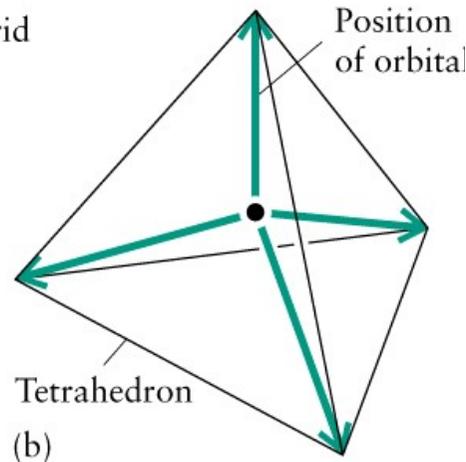
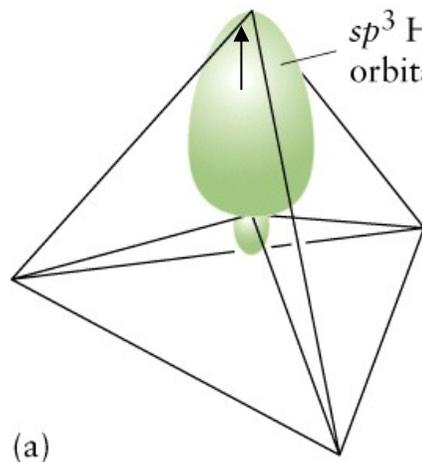
C* configuration excitée (4 liaisons, 1 plus forte)



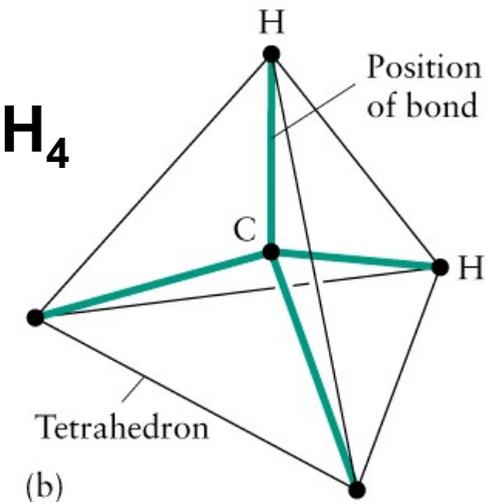
Hybridation sp^3

(4 liaisons équivalentes = 4 orbitales hybrides)

Modèle VSEPR: 4 orbitales de forme tétraédrique



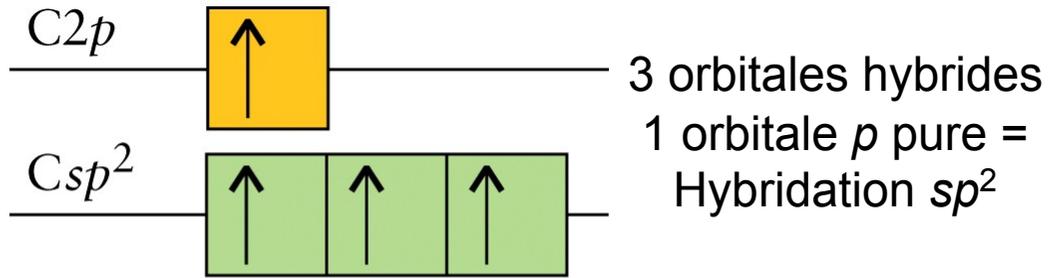
CH₄



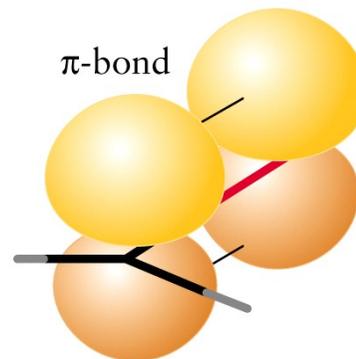
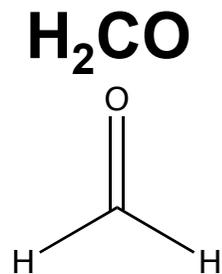
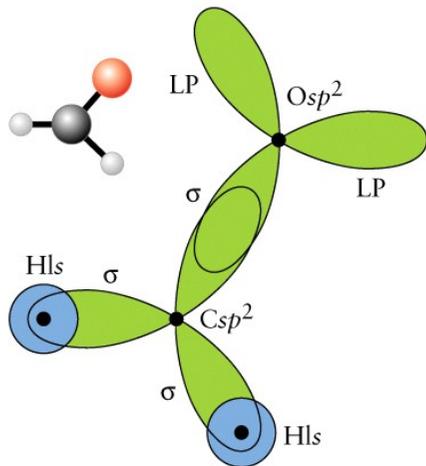
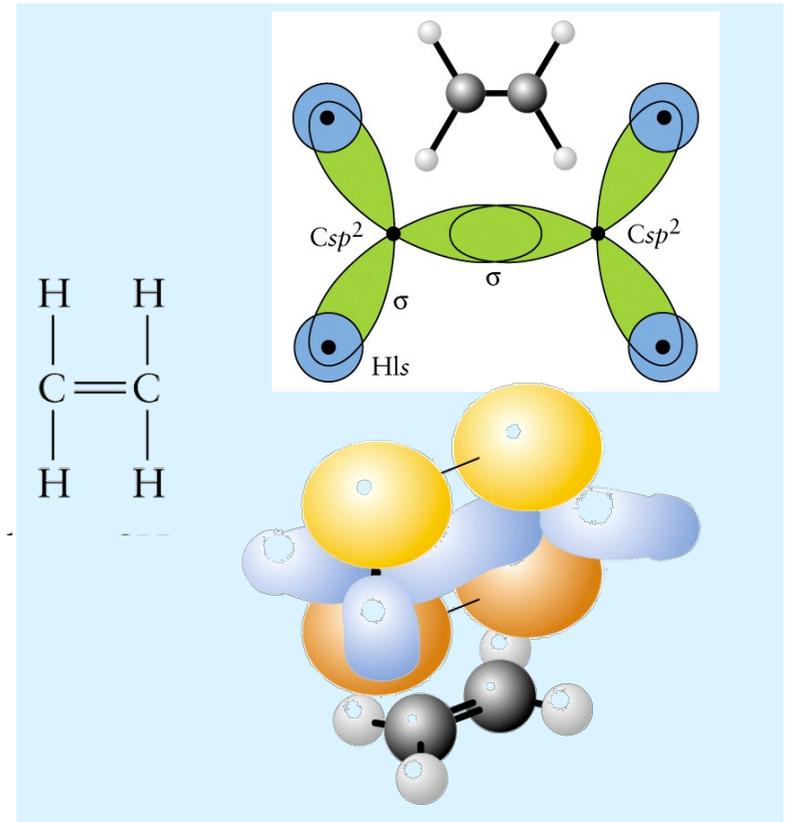
liaisons σ , simples

Liaisons carbone-carbone

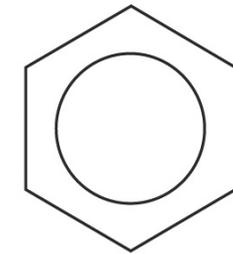
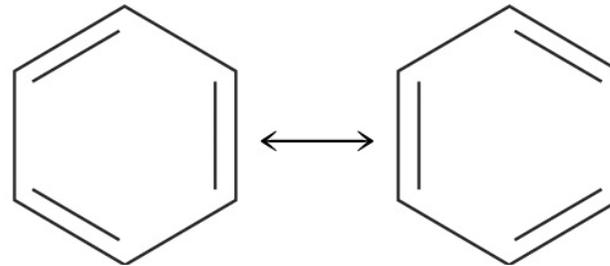
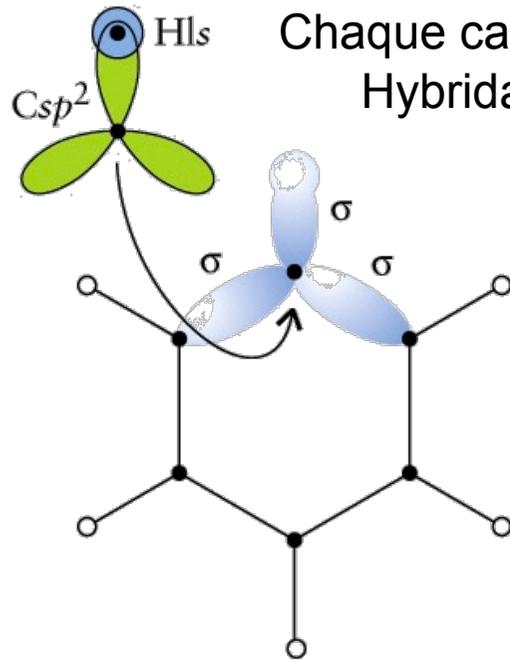
Doubles liaisons



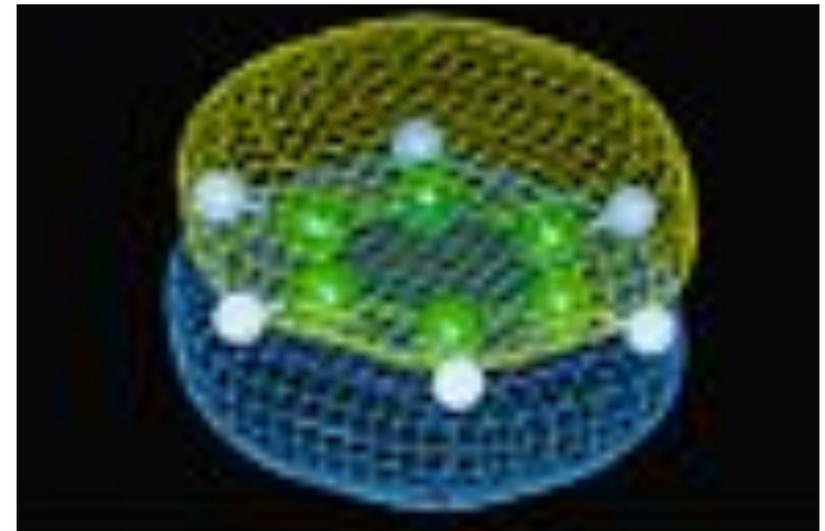
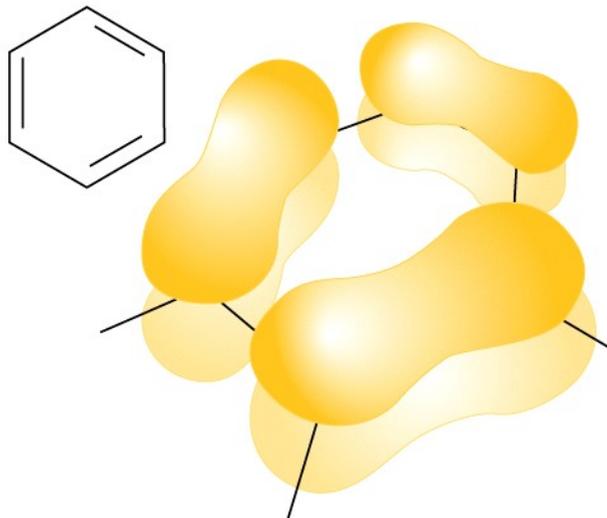
45 sp^2 hybridized carbon



les liaisons aromatiques

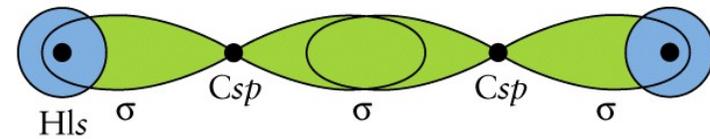
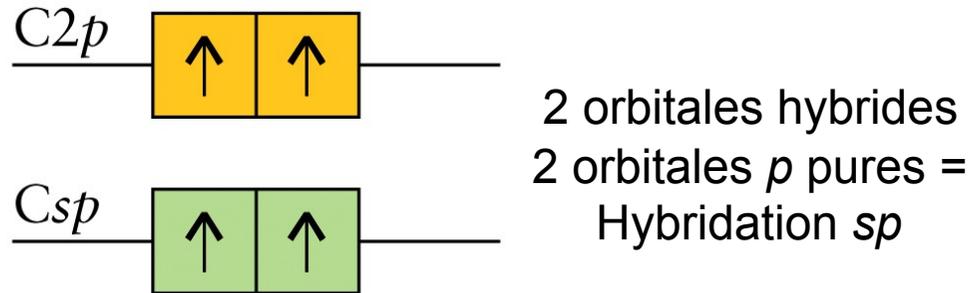


Liaisons simples et doubles alternantes 19 Benzene, C_6H_6
Toutes les liaisons sont équivalentes

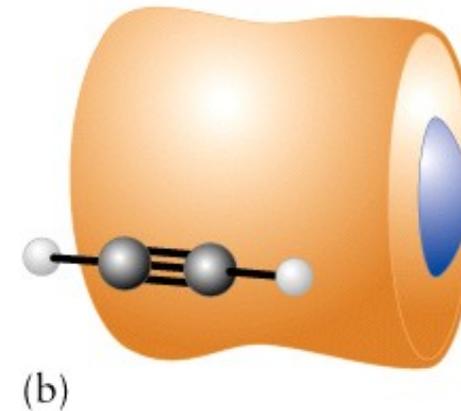
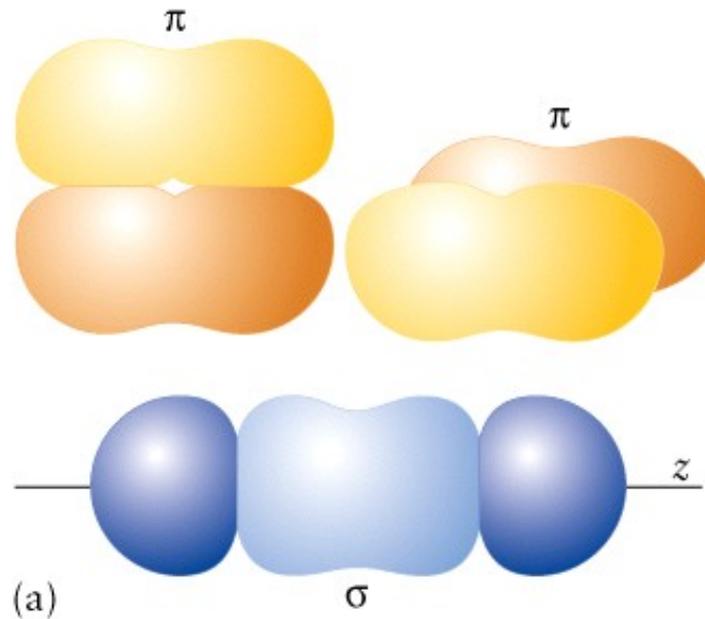


Liaisons carbone-carbone

Triples liaisons



46 sp hybridized carbon



Résumé hybridation

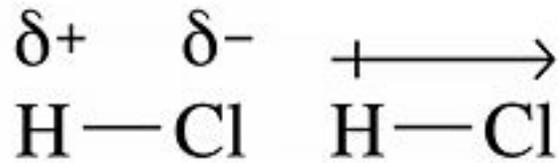
Table 9.5 *Hybridization and molecular shape**

Electron arrangement	Number of atomic orbitals	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals
linear	2	sp	2
trigonal planar	3	sp^2	3
tetrahedral	4	sp^3	4
trigonal bipyramidal	5	sp^3d	5
octahedral	6	sp^3d^2	6

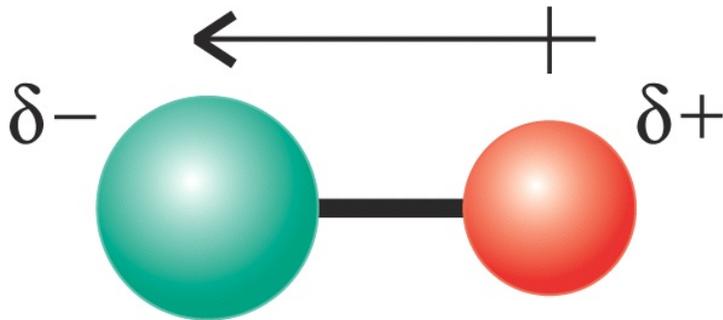
*Other combinations of s -, p -, and d -orbitals can give rise to the same or different shapes, but these combinations are the most common.

Liaisons polaires

H-H $\Delta EN = 0$ liaison apolaire: le doublet est au milieu des 2 atomes



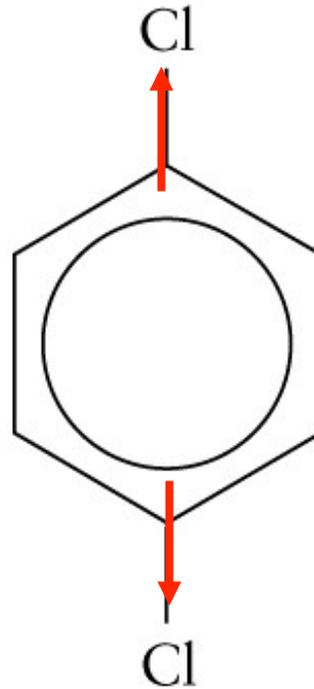
$\Delta EN > 0$ liaison polaire: le doublet est plus proche à l'atome avec l'EN la plus grande



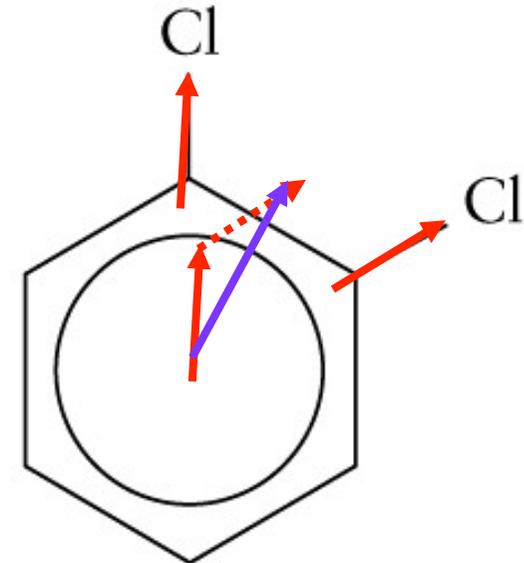
Dipôle=l'objet
Moment dipolaire=la grandeur

$$\mu = \sum_i q_i \vec{r}_i$$

unités SI = 1 C•m
unités courante = debye (D);
1D = 3.336 x 10⁻³⁰ C•m



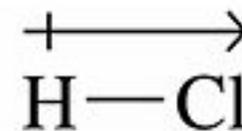
p-Dichlorobenzene



o-Dichlorobenzene

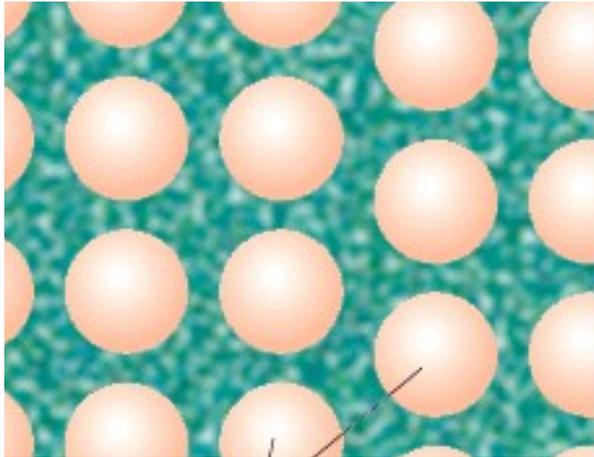
Moments dipolaires

Molécule	Moment dipolaire (D)
HF	1,91
HCl	1,08
HBr	0,80
HI	0,42
CO	0,12
ClF	0,88
NaCl*	9,00
CsCl*	10,42
H ₂ O	1,85
NH ₃	1,47



La liaison métallique

La liaison métallique: tous les atomes partagent les électrons
 EN_A et EN_B basse, $\Delta EN_{AB} \sim 0$ (entre métaux et métaux)

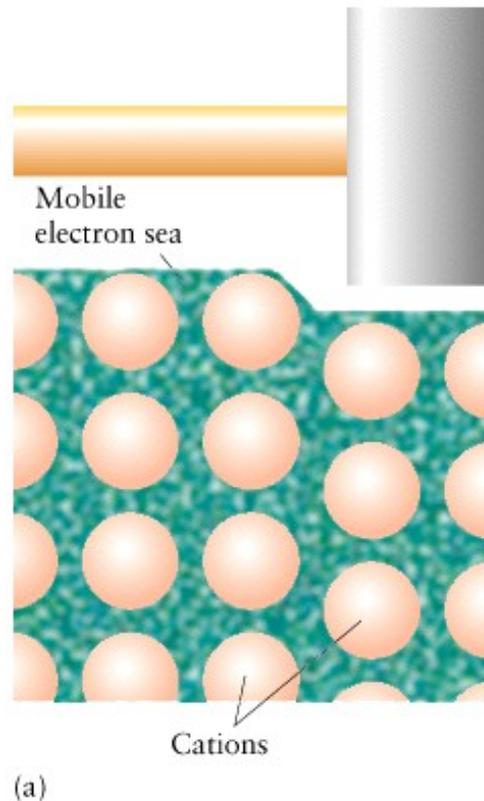


cations avec des **électrons de valence quasiment libres**

Les sphères identiques empilées forment des structures compactes: hexagonales compactes (hc) ou cubique compacte (fcc).

Propriétés:

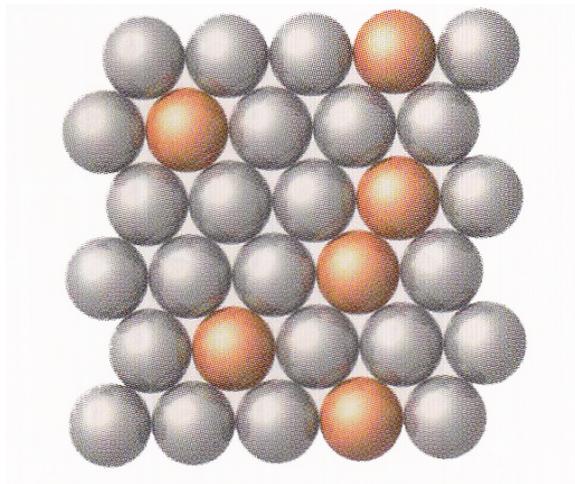
- L'éclat caractéristique des métaux est dû à la mobilité de leurs électrons.
 - Les liaisons sont très peu directionnelles → malléables
- tenace**



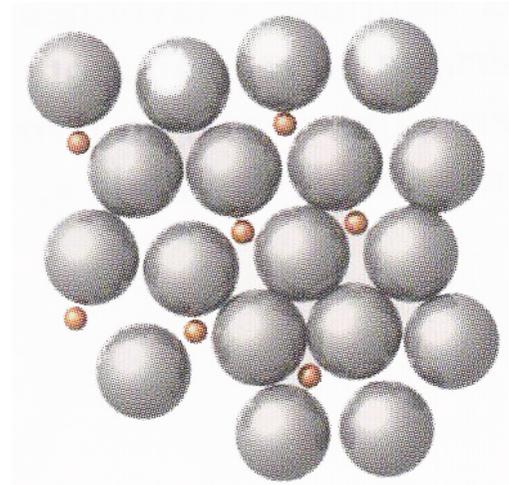
La liaison métallique: les alliages

Matériaux métalliques obtenus en mélangeant au moins deux métaux

Alliage entre sodium (EN = 0.9) et potassium (EN = 0.8):



alliage de substitution:
les rayons atomiques des
métaux formant l'alliage ne diffèrent
pas de plus de 15%



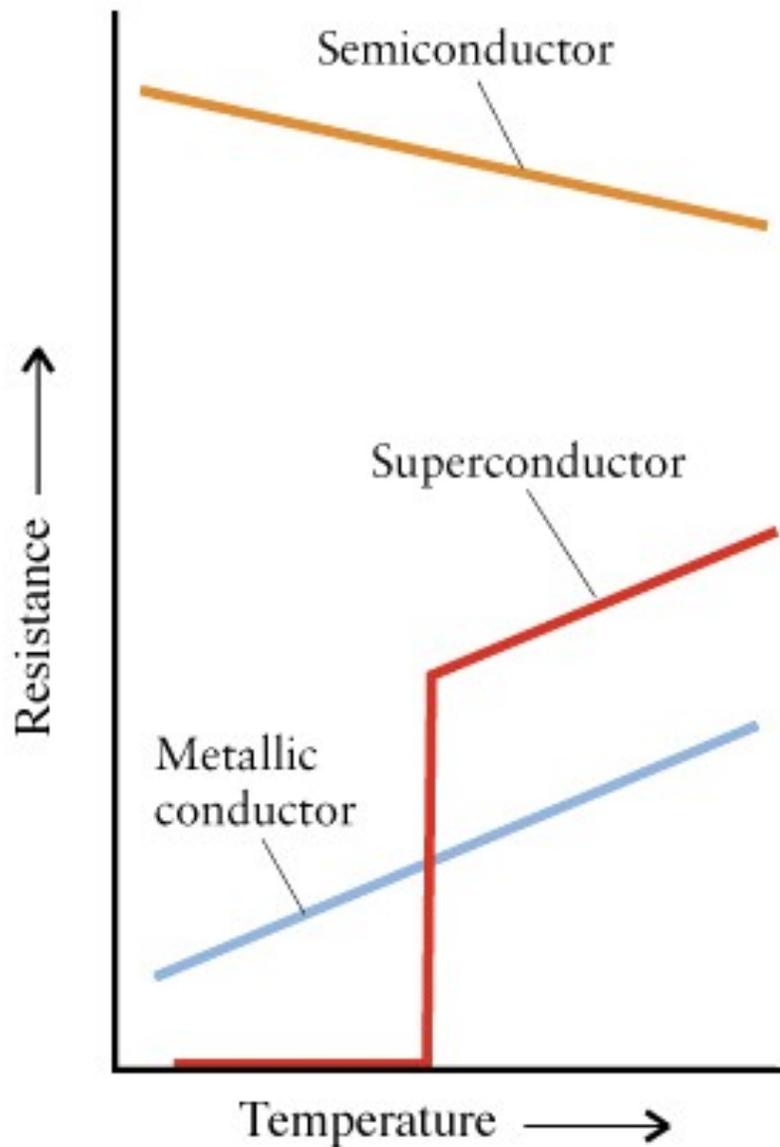
alliage d'insertion:
un des types d'atomes est
nettement plus petit et se
positionne dans les interstices.
(e.g. acier=Fe, C)

Les alliages

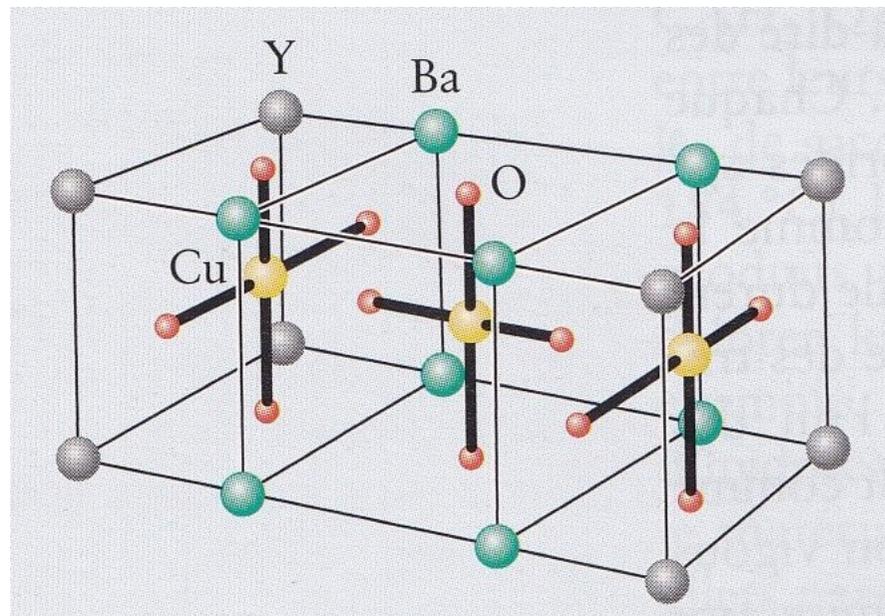
Table 10.4 *Compositions of typical alloys*

Alloy	Mass percentage composition
brass (laiton)	up to 40% zinc in copper
bronze	a metal other than zinc or nickel in copper (casting bronze: 10% Sn and 5% Pb)
cupronickel (cupro-nickel)	nickel in copper (coinage cupronickel: 25% Ni)
pewter (alliage plomb-étain)	6% antimony and 1.5% copper in tin
solder (soudure)	tin and lead
stainless steel* (acier inoxydable)	over 12% chromium in iron

Conductivité



Supraconductivité de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$



À maîtriser

- Prédire le caractère ionique ou covalent d'une liaison.
 - Décrire la structure d'un solide ionique.
- Dessiner les structures de Lewis et de résonance des molécules et des ions.
- Déterminer les charges formelles et les nombres d'oxydation des atomes d'une molécule ou d'un ion polyatomique.
 - Prédire le caractère polaire d'une molécule.
- Expliquer la structure d'une molécule par les orbitales hybrides
- Construire et interpréter le diagramme des orbitales moléculaires d'une espèce diatomique mononucléaire.