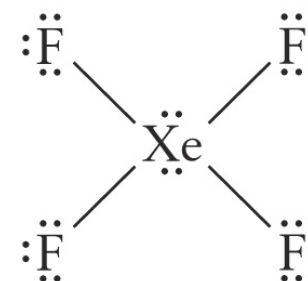
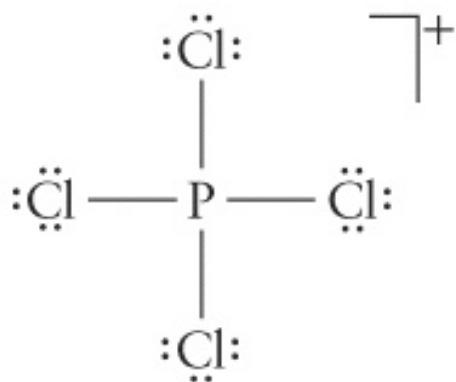


# Exceptions à la règle de l'octet

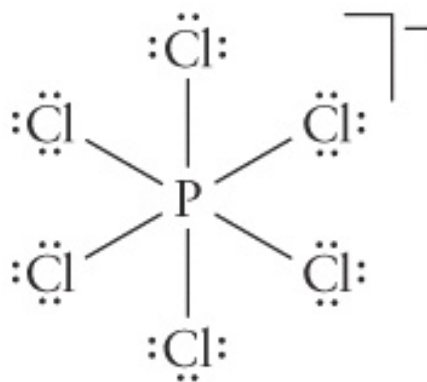
Participation des orbitales  $p$  ou  $d$   
vides: **couches de valence étendues,**  
**les composés hypervalents**  
(composés avec formellement plus  
que 8 électrons de valence)



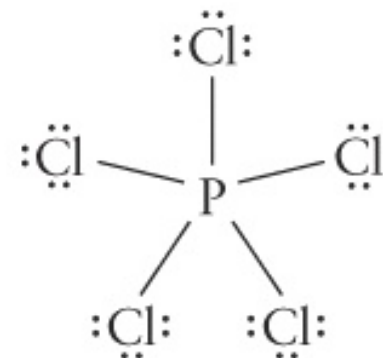
31 Xenon tetrafluoride,  $\text{XeF}_4$



(a)  $\text{PCl}_4^+$



(b)  $\text{PCl}_6^-$

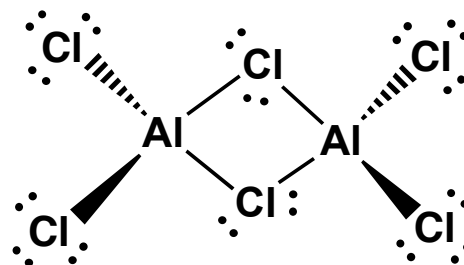
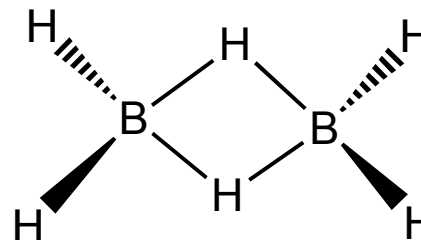
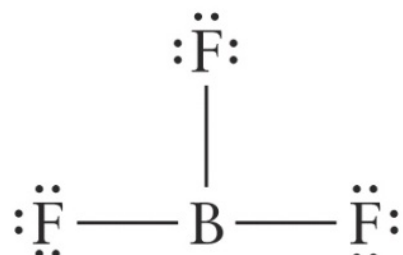


(c)  $\text{PCl}_5$

Autres exemples:  $\text{SF}_6$ ,  $\text{ICl}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{I}_3^-$

# Exceptions à la règle de l'octet

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



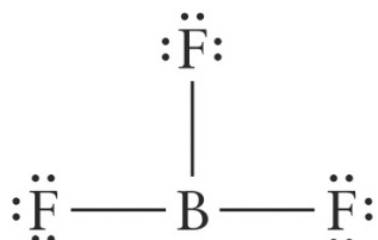
# Liaisons covalentes de coordination: deux atomes partagent 2 électrons (un contribue 2 et l'autre 0)

Exemple: formation d'une liaison entre:

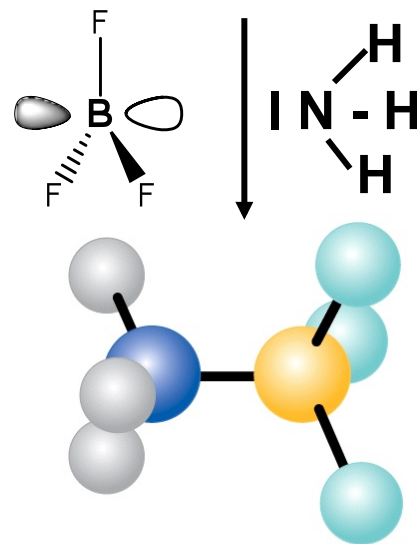
**Un acide de Lewis:** susceptible d'accepter un doublet électronique car contient des orbitales *p* ou *d* (métaux de transition !) vides.

**Une Base de Lewis:** fournit un doublet libre

Acide de Lewis:  $\text{BF}_3$



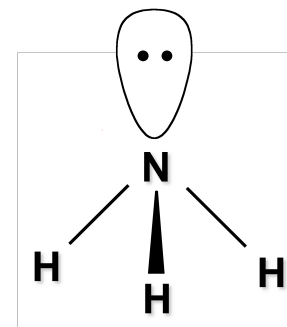
Le Bore est susceptible d'accepter un doublet d'électron



39  $\text{NH}_3\text{BF}_3$

Base de Lewis:  $\text{NH}_3$

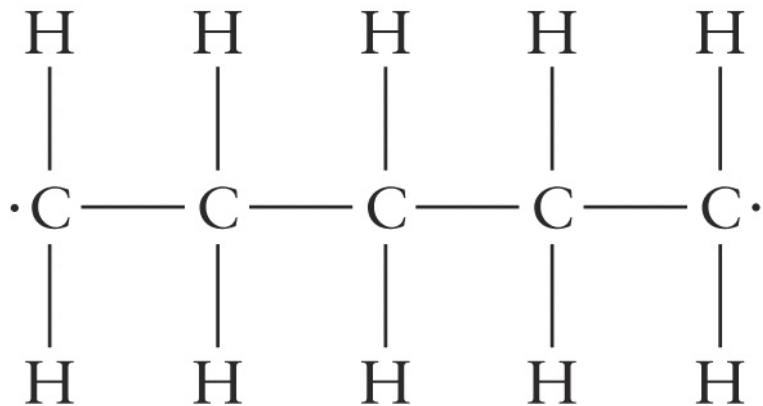
L'azote possède un doublet libre



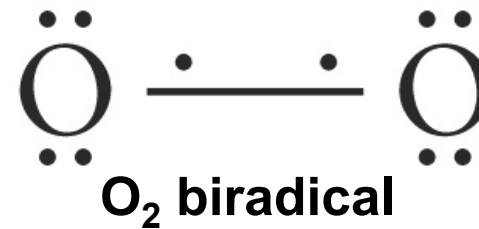
**Complexes acide-base de Lewis**

# Les radicaux

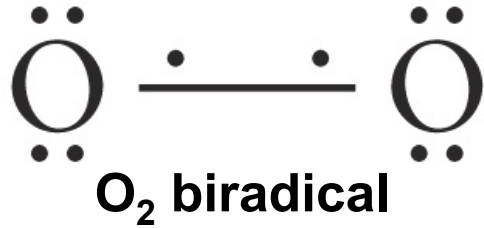
**Radicaux:**  
molécules avec un ou plusieurs  
électrons non-appariés



**25 A biradical**



# Les radicaux

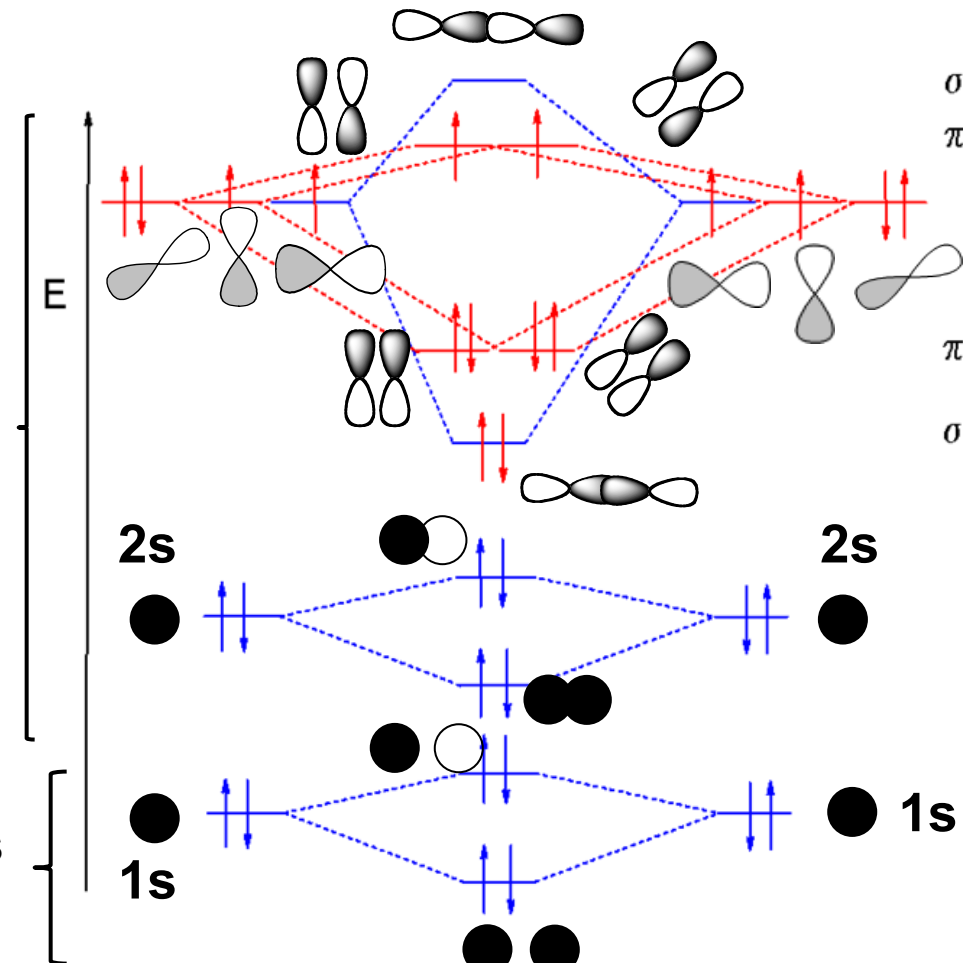


Pourquoi la molécule d'oxygène est-elle paramagnétique ?

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 :  $Q = V - N$

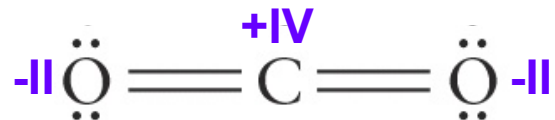
## Limite ionique:

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

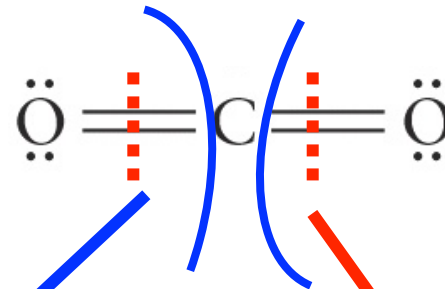
## Nombre d'oxydation

$Q^{ox} = V - L - P$  (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

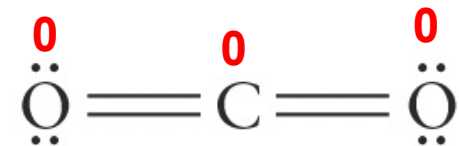
A quels atomes appartiennent les électrons des liaisons?

## Limite apolaire:

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

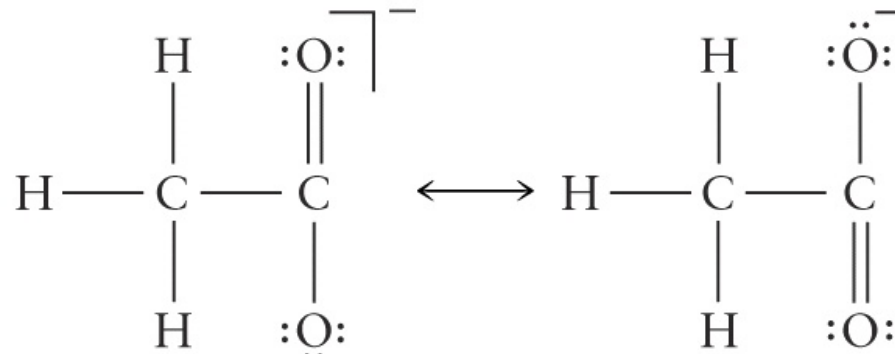
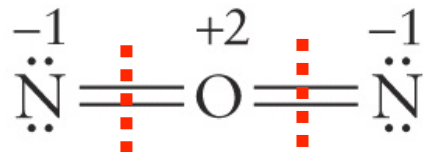
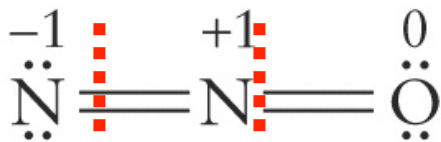
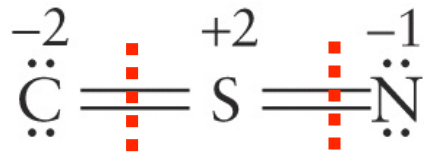
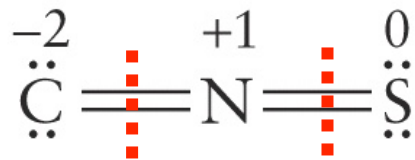
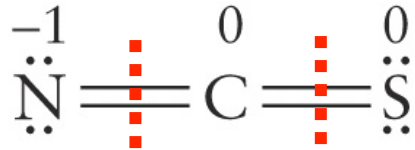
## charge formelle

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

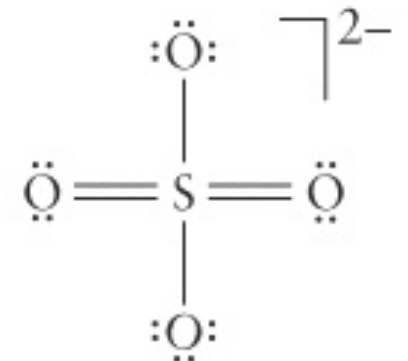
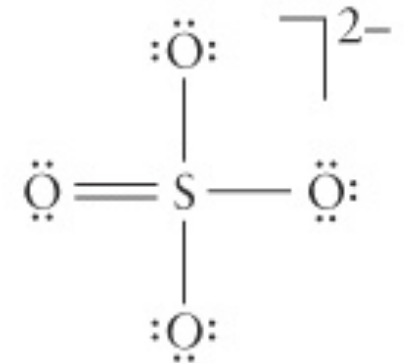
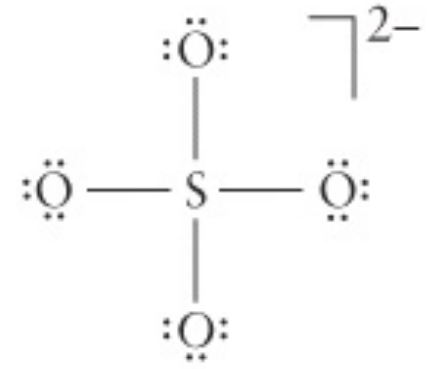
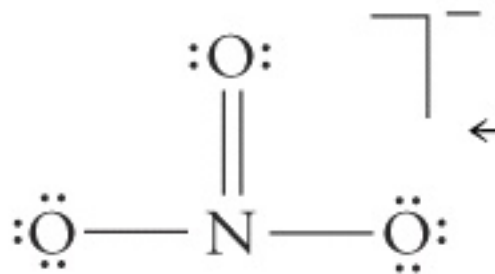


# Charges formelles et nombres d'oxydation

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



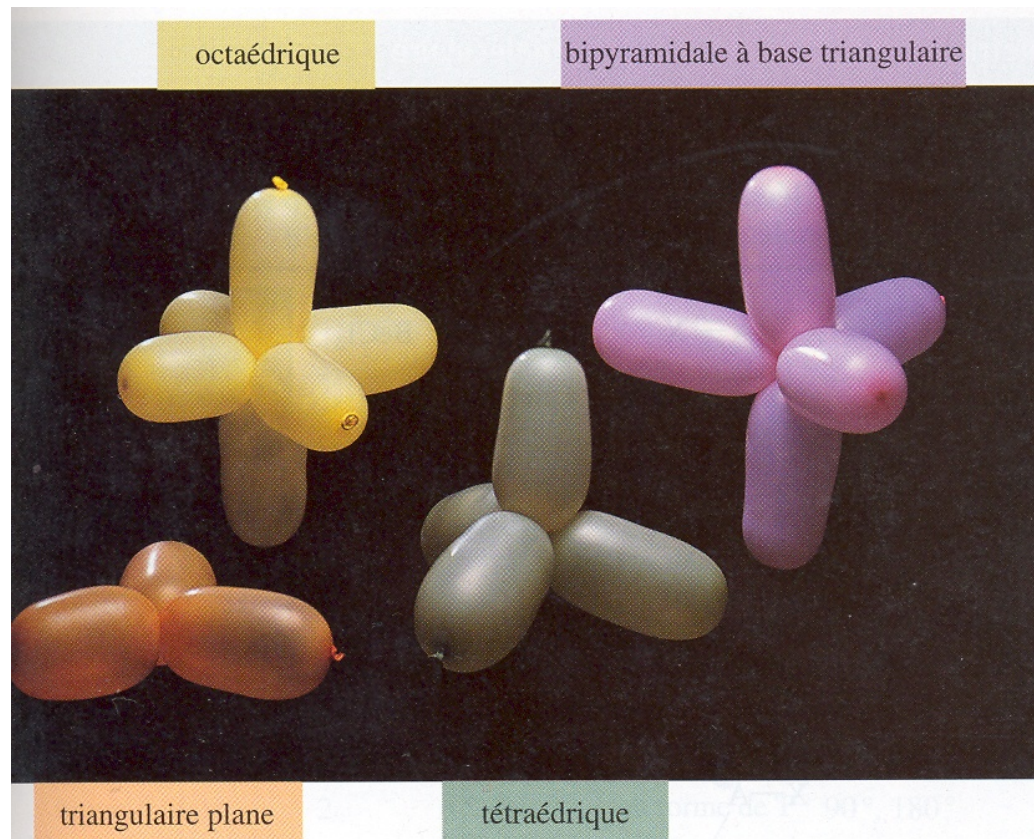
Quelles sont les charges formelles et les nombres d'oxydation?



# Formes des molécules

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

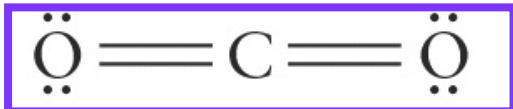
- 1) Répulsion entre les doublets électroniques → ils tentent de s'écarter le plus possible**
- 2) Les doublets libres prennent plus de place**



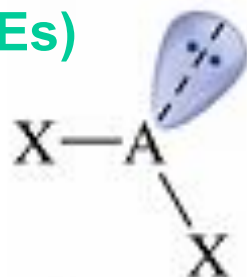


# Le modèle VSEPR

Linear (2 PEs)

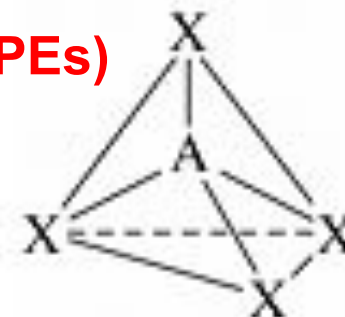


(3 PEs)

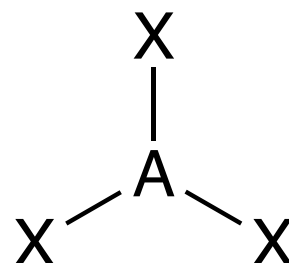


Angular

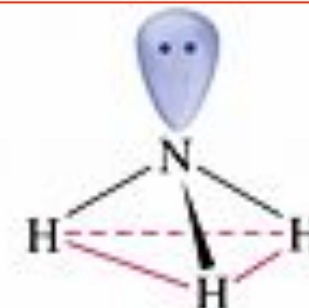
(4 PEs)



Tetrahedral



Triangulaire



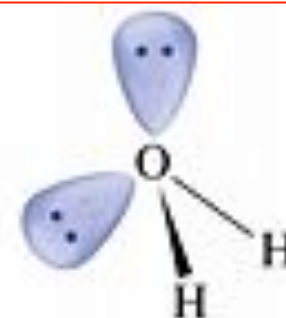
VSEPR notation:  $\text{AX}_3\text{E}$

Formule générique:  $\text{AX}_n\text{E}_m$

A=atome central

X=atome lié

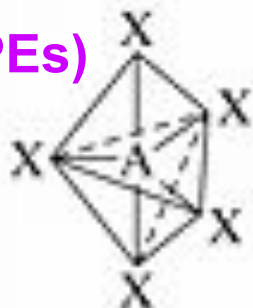
E=un doublet libre



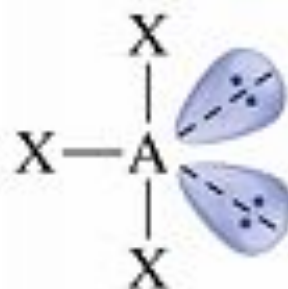
VSEPR notation:  $\text{AX}_2\text{E}_2$

# Le modèle VSEPR

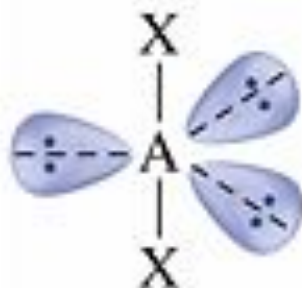
(5 PEs)



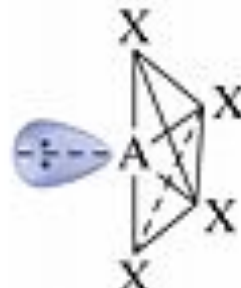
Trigonal  
bipyramidal



T-shaped

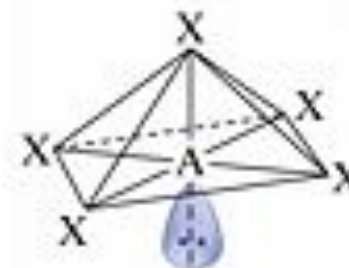


Linear

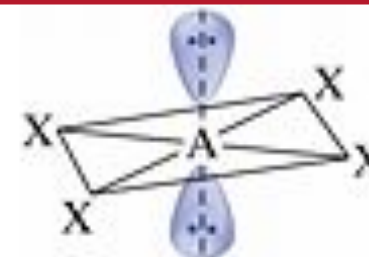


Seesaw

6 PEs






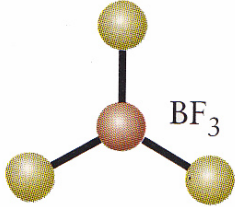
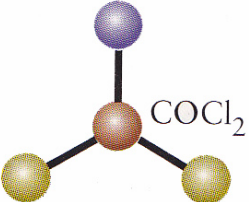
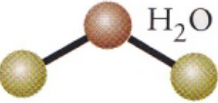
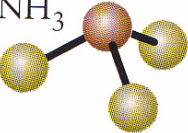
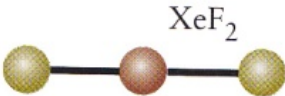
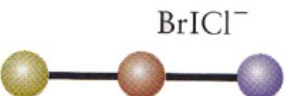
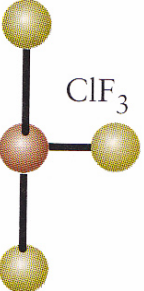


Square  
pyramidal

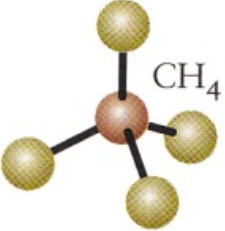
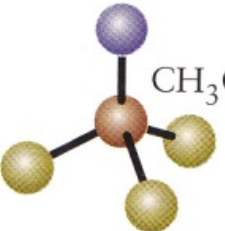
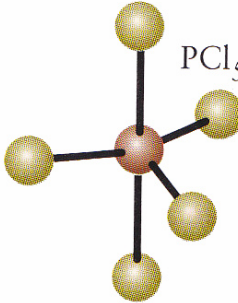
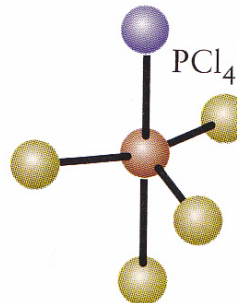
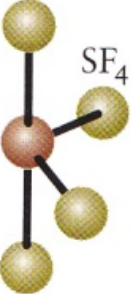
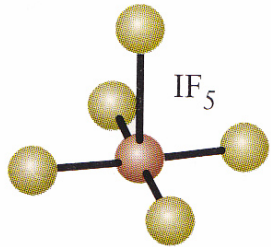
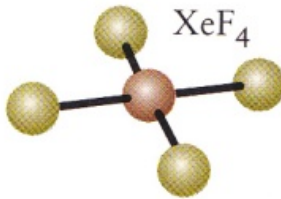
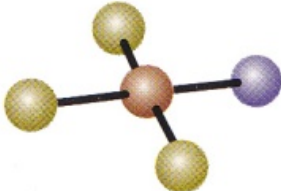
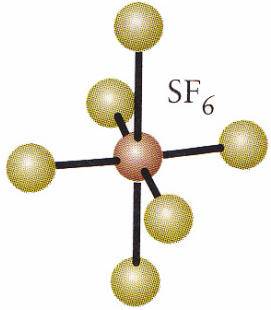
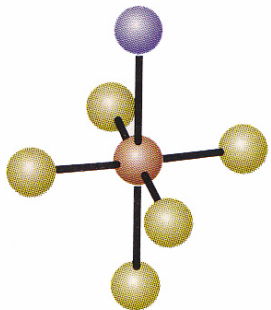


Square  
planar

# Le modèle VSEPR

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

# Le modèle VSEPR

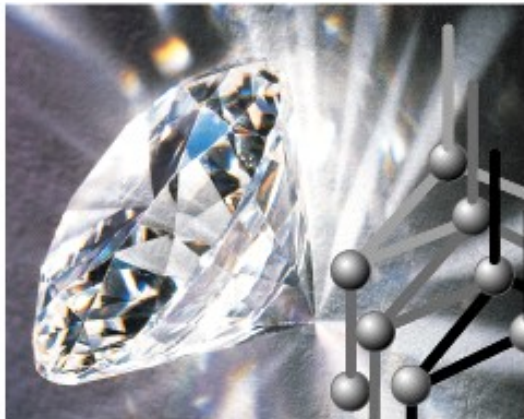
Type VSEPR	Apolaire	Polaire	Type VSEPR	Apolaire	Polaire
$AX_4$	 <p><chem>CH4</chem></p>	 <p><chem>CH3Cl</chem></p>	$AX_5$	 <p><chem>PCl5</chem></p>	 <p><chem>PCl4F</chem></p>
$AX_4E$		 <p><chem>SF4</chem></p>	$AX_5E$		 <p><chem>IF5</chem></p>
$AX_4E_2$	 <p><chem>XeF4</chem></p>		$AX_6$	 <p><chem>SF6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

# La chimie du carbone (chimie organique)

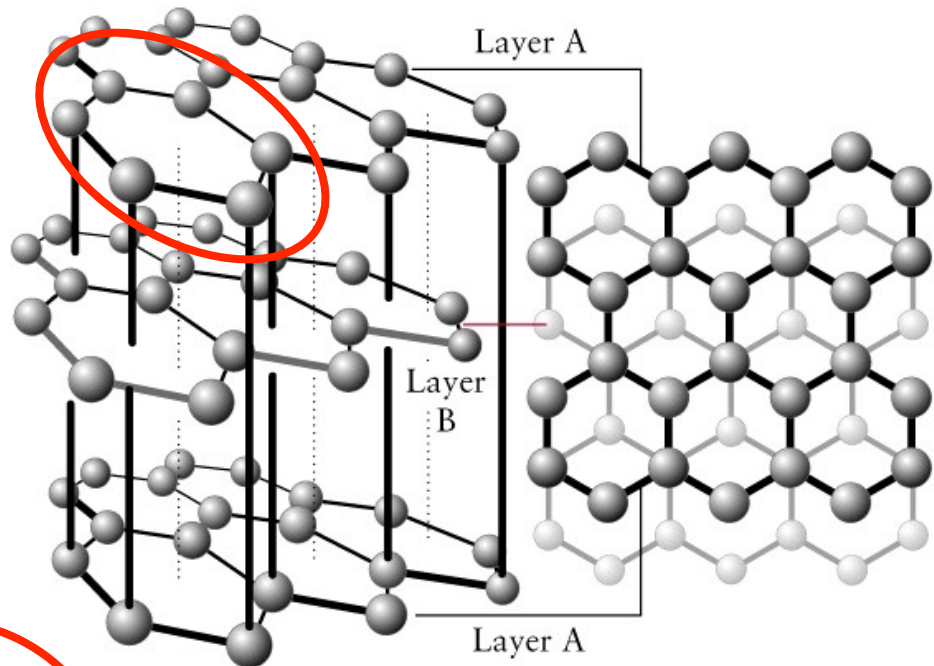
## Les formes allotropiques du carbone

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

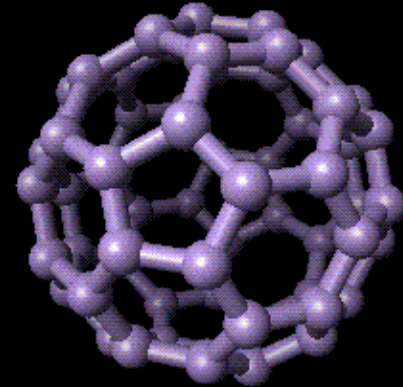
**Diamant:**  
chaque atome est liés à ses 4 voisins selon un tétraèdre



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

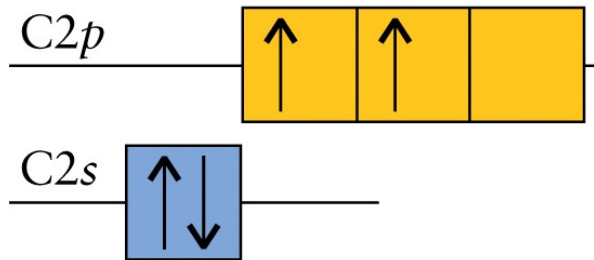


**fullérènes**

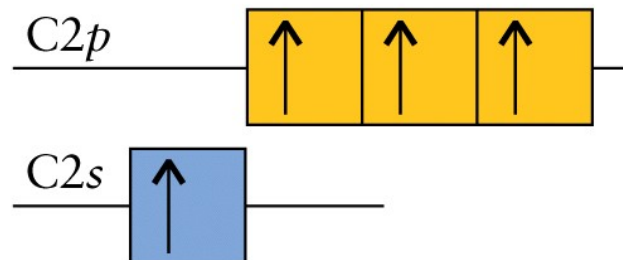


$C_{60}$

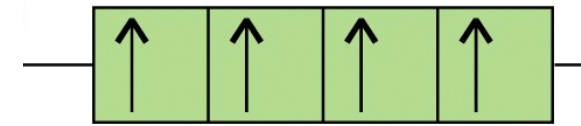
# Liaisons carbone-carbone



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



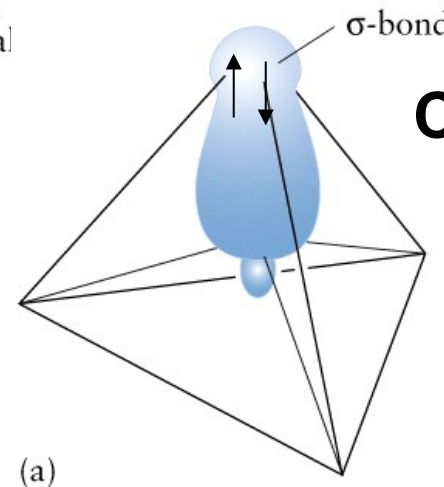
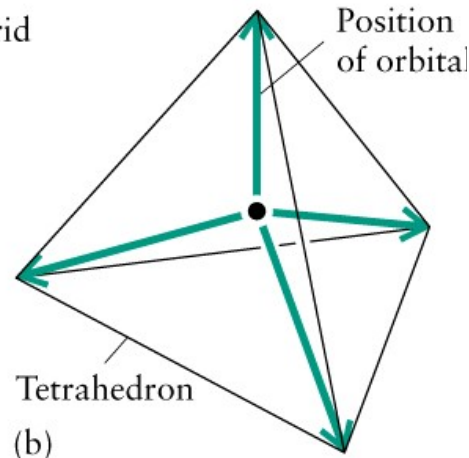
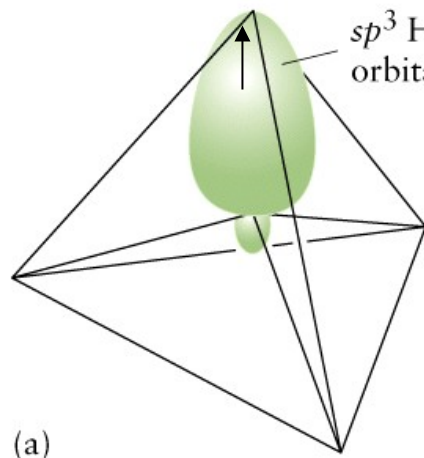
C\* configuration excitée (4 liaisons, 1 plus forte)



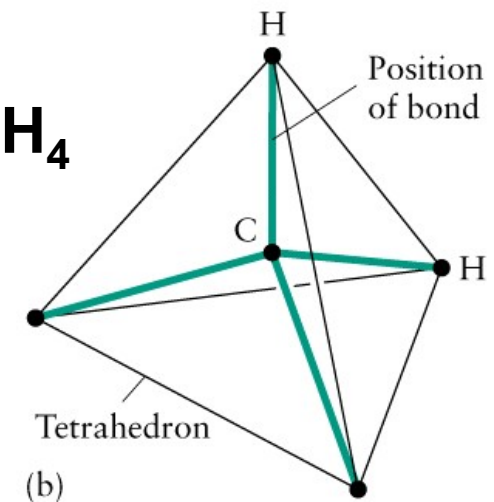
Hybridation  $sp^3$

(4 liaisons équivalentes = 4 orbitales hybrides)

Modèle VSEPR: 4 orbitales de forme tétraédrique



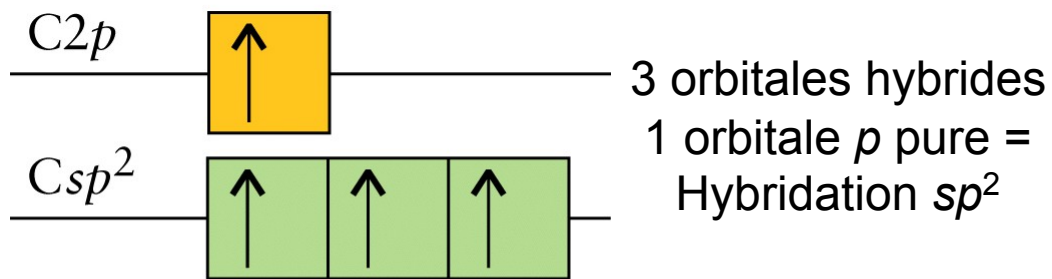
$CH_4$



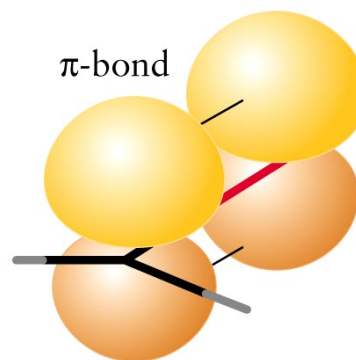
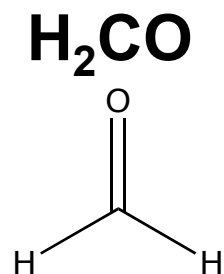
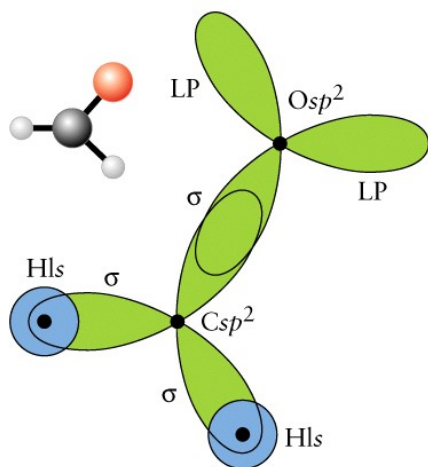
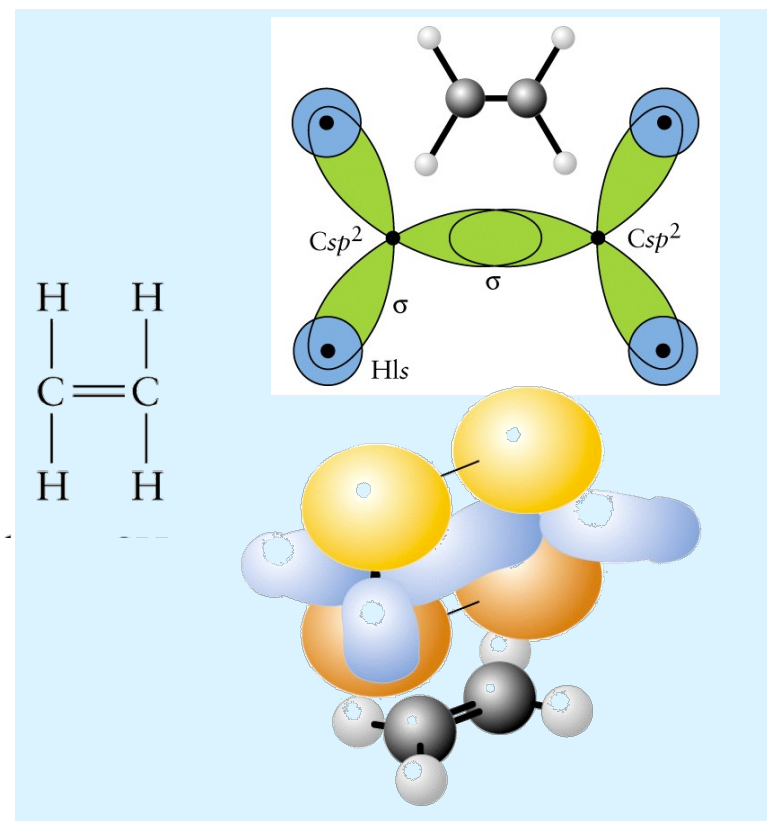
**liaisons  $\sigma$ , simples**

# Liaisons carbone-carbone

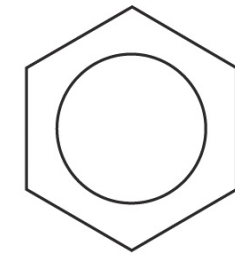
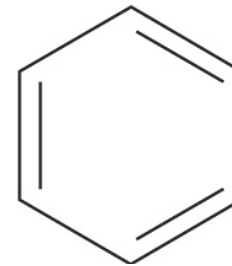
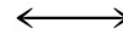
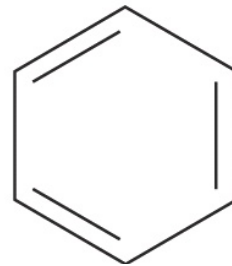
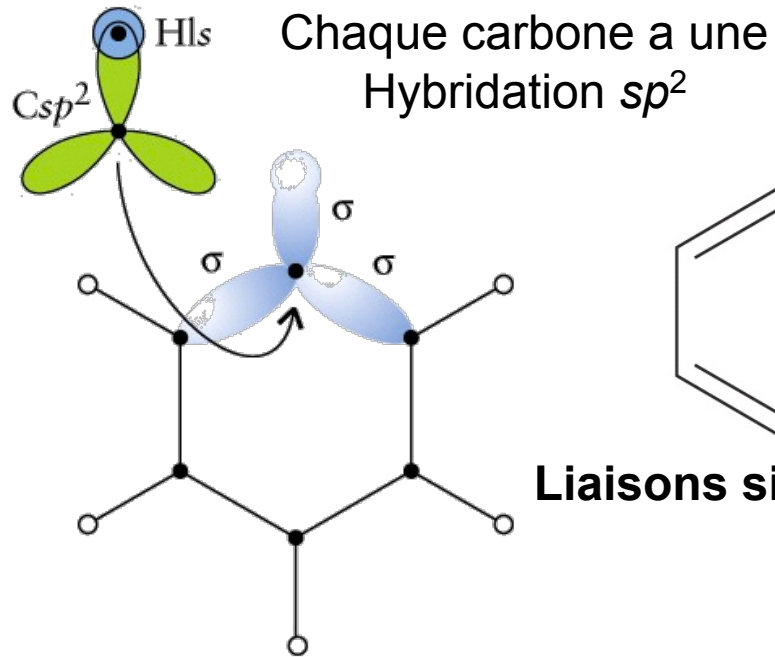
## Doubles liaisons



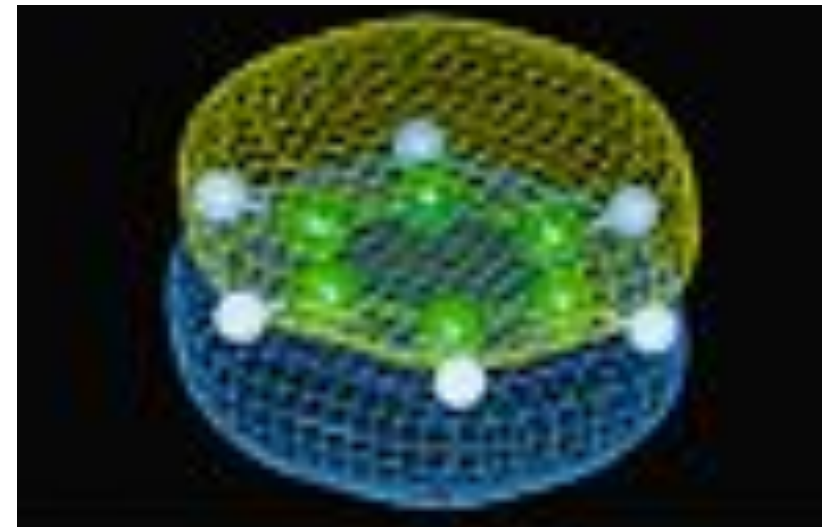
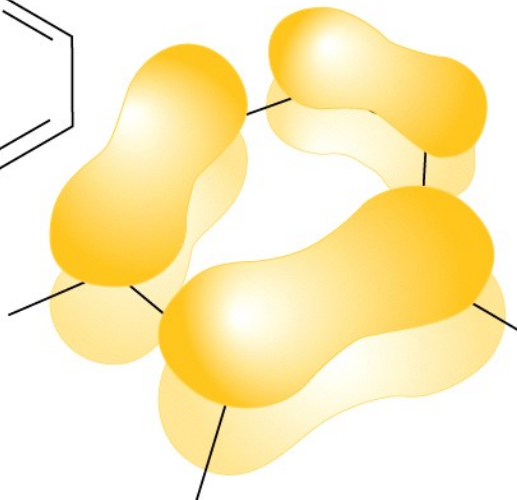
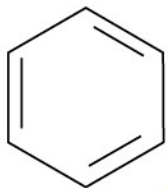
45  $sp^2$  hybridized carbon



# les liaisons aromatiques



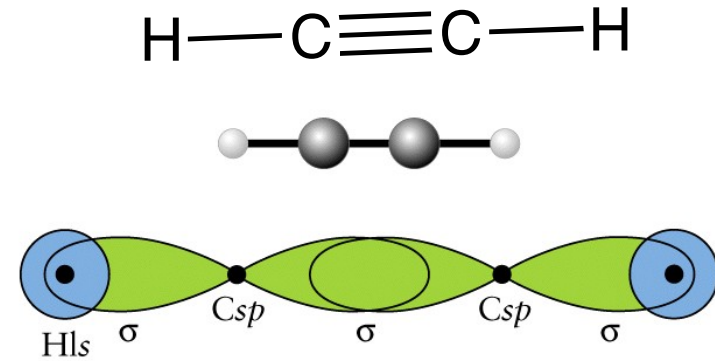
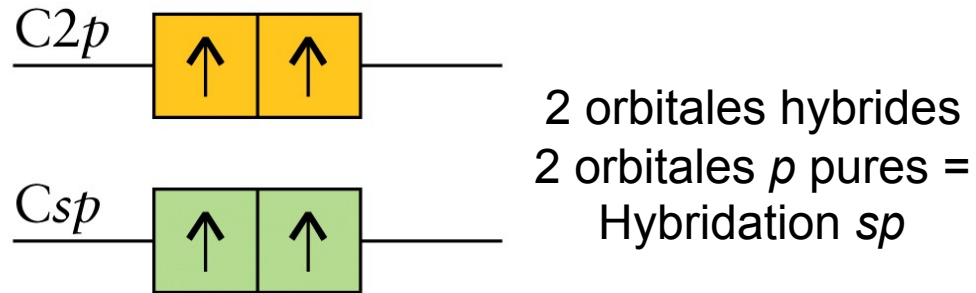
**Liaisons simples et doubles alternantes** 19 Benzene,  $C_6H_6$   
**Toutes les liaisons sont équivalentes**



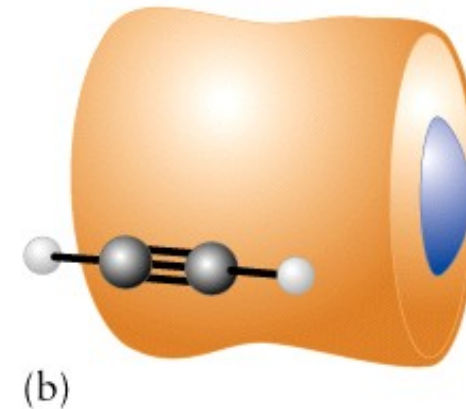
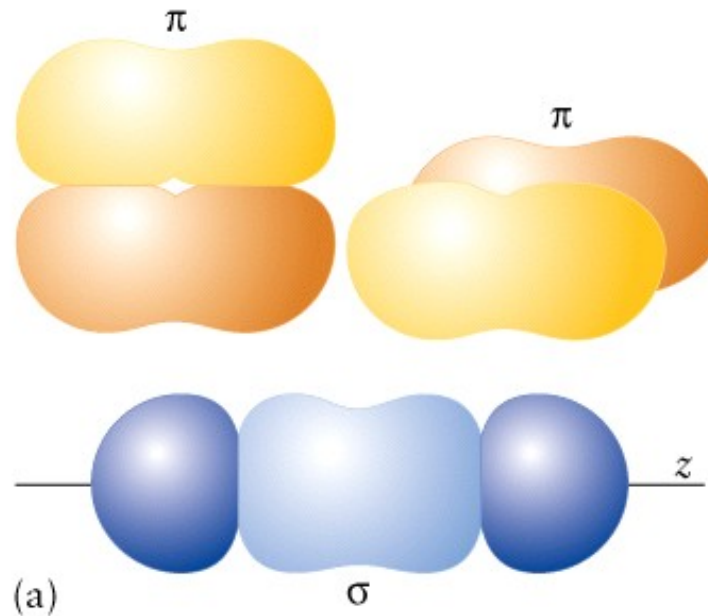


# Liaisons carbone-carbone

## Triples liaisons



46  $sp$  hybridized carbon



## Résumé hybridation

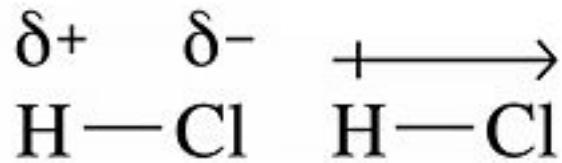
**Table 9.5** *Hybridization and molecular shape\**

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

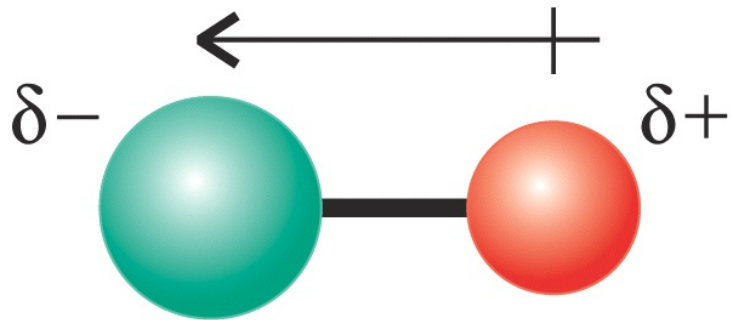
\*Other combinations of  $s$ -,  $p$ -, and  $d$ -orbitals can give rise to the same or different shapes, but these combinations are the most common.

# 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

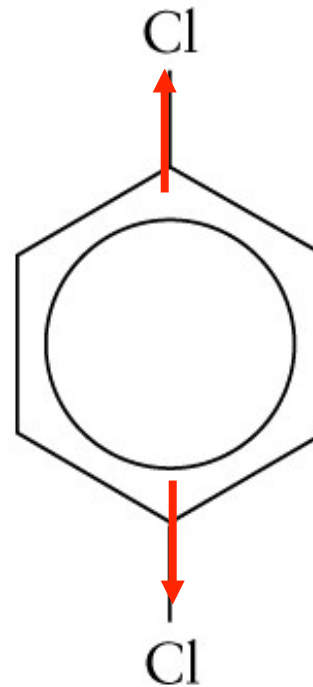
Moment dipolaire=la grandeur

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

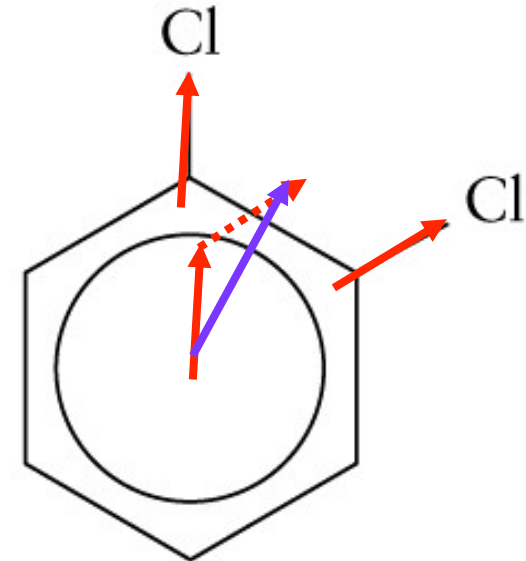
unités SI = 1 C•m

unités courante = debye (D);

1D = 3.336 x 10<sup>-30</sup> C•m



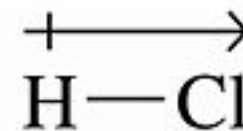
*p*-Dichlorobenzene



*o*-Dichlorobenzene

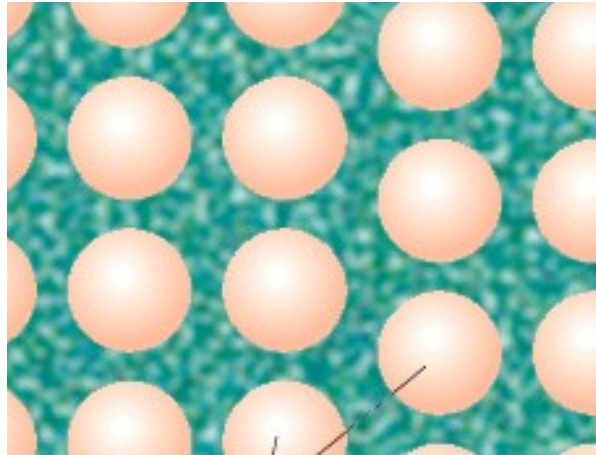
# Moments dipolaires

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 <sub>2</sub> O	1,85
NH <sub>3</sub>	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)**

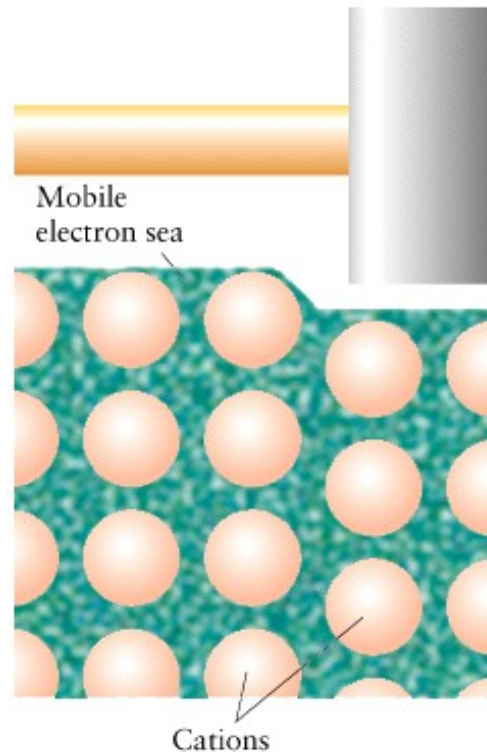


**cations** avec des **électrons de valence quasiment libres**

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**



(a)

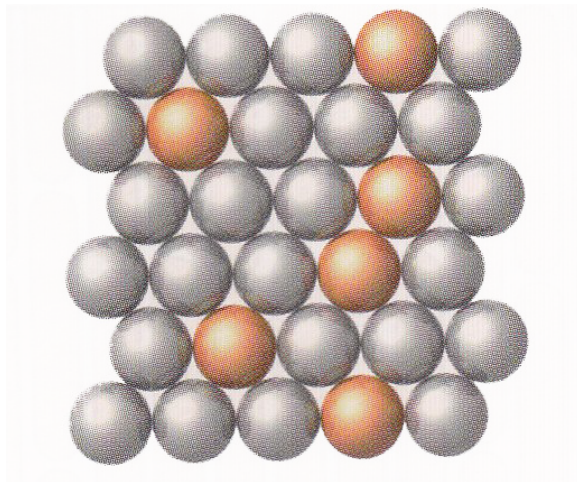
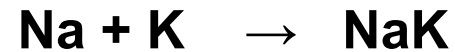


(b)

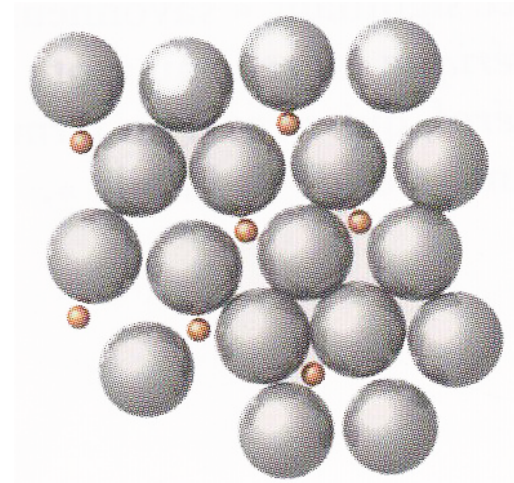
# La liaison métallique: les alliages

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)

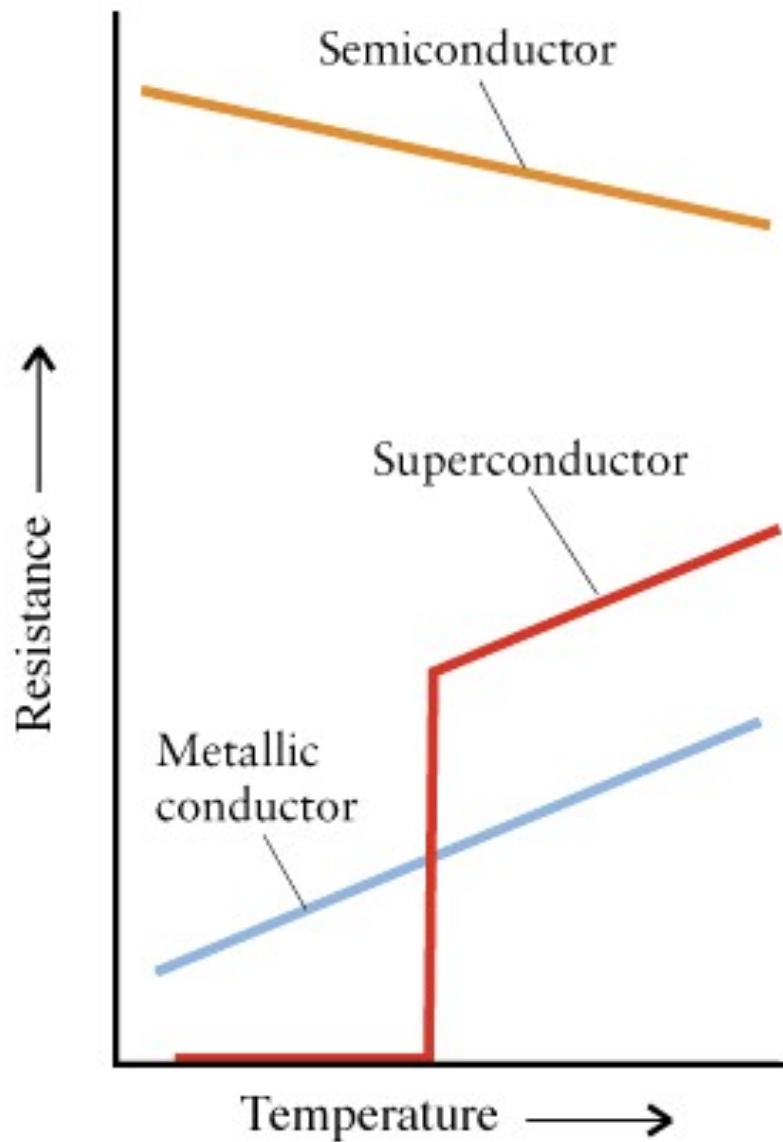
# Les alliages

**Table 10.4** *Compositions of typical alloys*

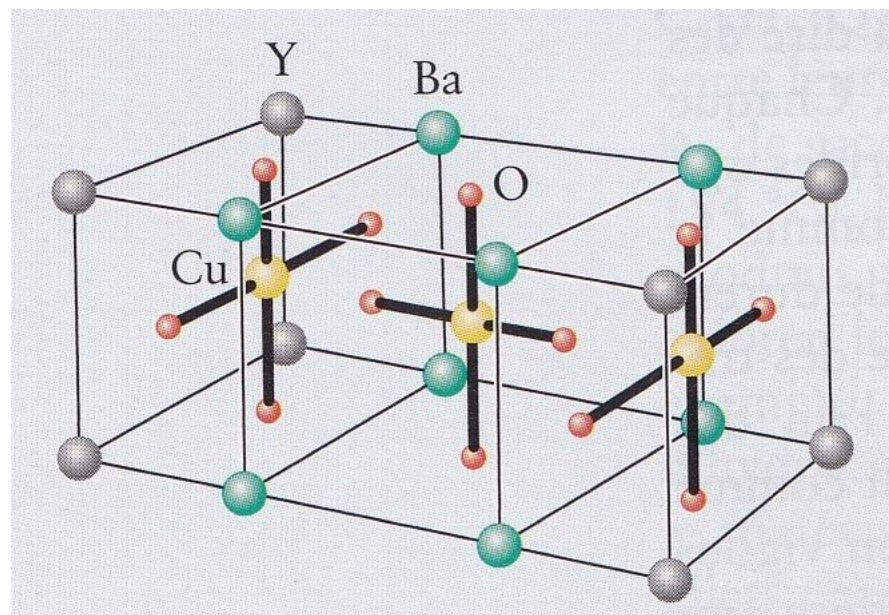
Alloy	Mass percentage composition
brass ( <b>laiton</b> )	up to 40% zinc in copper
bronze	a metal other than zinc or nickel in copper (casting bronze: 10% Sn and 5% Pb)
cupronickel ( <b>cupro-nickel</b> )	nickel in copper (coinage cupronickel: 25% Ni)
pewter ( <b>alliage plomb-étain</b> )	6% antimony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