



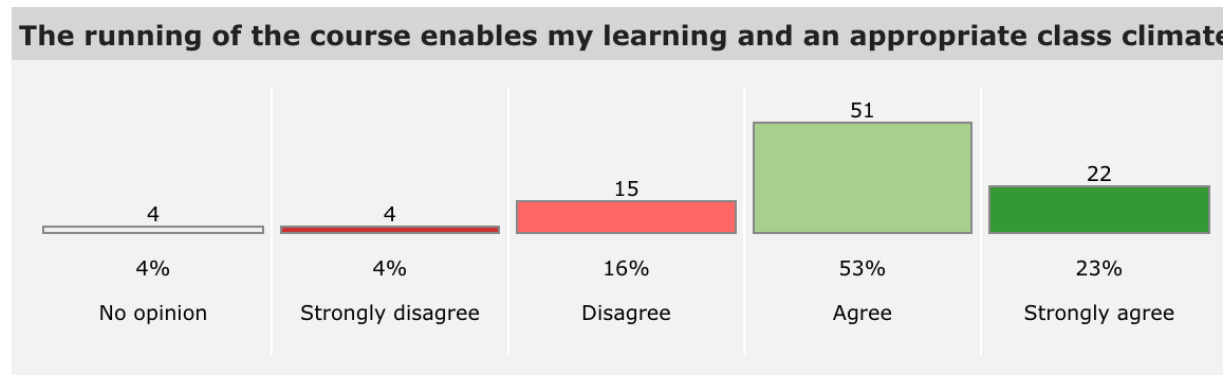
CH-110 Advanced General Chemistry I

Prof. A. Steinauer
angela.steinauer@epfl.ch

Notes d'ordre administratif

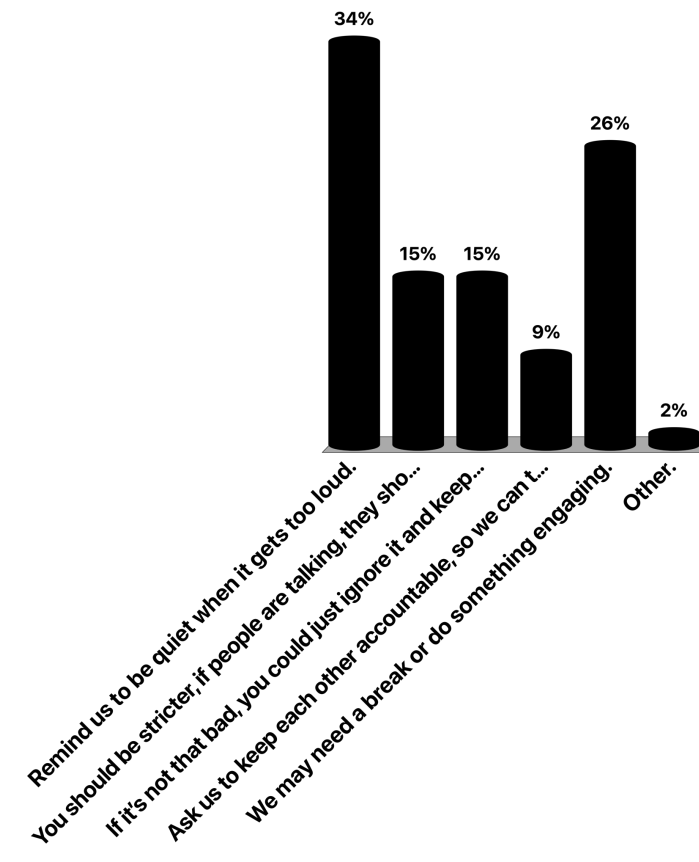
Commentaires indicatifs :

- Trop de diapositives, ce qui est important n'est pas clair.
- Pas de traduction en français pour la semaine 3 (maintenant disponible).
- Trop de bruit dans la salle de classe.



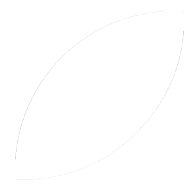
Comment préféreriez-vous que je réagis s'il y a trop de bruit dans la classe ?

- A. Rappelez-nous d'être silencieux lorsque cela devient trop fort.
- B. Il faut être plus strict, si les gens parlent, ils doivent partir.
- C. Si ce n'est pas si grave, vous pouvez simplement l'ignorer et continuer.
- D. Demandez-nous de nous tenir mutuellement responsables, afin que nous puissions dire aux autres d'être silencieux.
- E. Nous pouvons avoir besoin d'une pause ou de faire quelque chose d'intéressant.
- F. Autre.

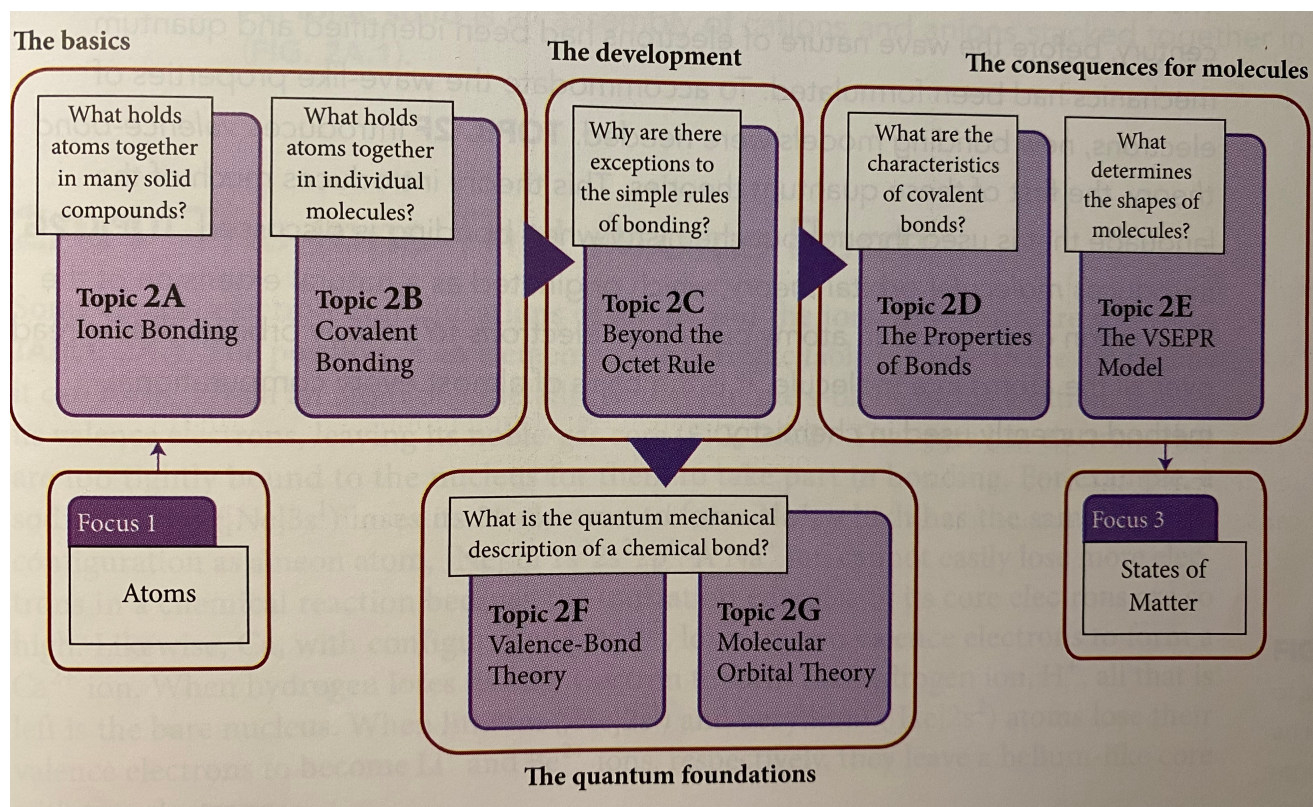


Liaisons entre atomes

Focus 2



Vue d'ensemble Chapter 2 (Focus 2: Liaisons entre atomes)



Liaison Covalente

Sujet 2B

La semaine dernière : Topic 2B.1 Structures de Lewis

Topic 2B.2 Résonance

Topic 2B.3 Charge Formelle

POURQUOI AVEZ-VOUS BESOIN DE
CONNAÎTRE CE MATÉRIEL ?

- Comprendre la nature de la liaison covalente est essentiel pour interpréter les structures, les propriétés et les réactions des molécules.

QUE FAUT-IL DÉJÀ SAVOIR ?

- Configurations électroniques d'atomes à plusieurs électrons (Sujet 1E)
- Symboles de Lewis (Thème 2A)
- Nomenclature des différents types de composés (Fondamentaux D et C)
- Notion de nombre d'oxydation (Fondamentaux K)
- Concept d'électronégativité (Thème 1F)

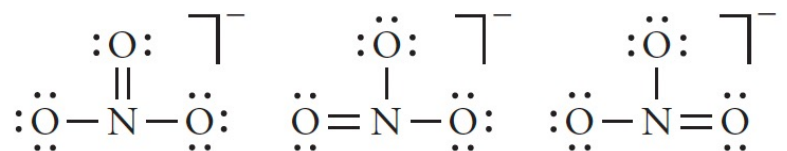
Résonance

Sujet 2B.2

2B.2: Résonance

Résonance et ordre de liaison

- Certaines molécules ne sont pas représentées de manière adéquate par une seule structure de Lewis.
- Le nitrate, NO_3^- , possède trois structures de Lewis valides d'énergie égale :

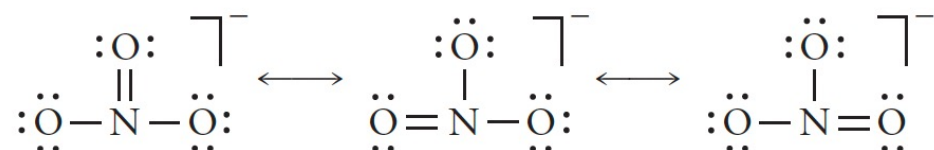


- Les doubles liaisons sont plus courtes que les liaisons simples, elles maintiennent les atomes plus étroitement ensemble.
- La longueur de liaison observée est la même pour les trois liaisons : 124 pm
- Typiquement N-O liaison simple: 140 pm, typiquement N=O liaison double: 120 pm
- **L'ordre de liaison** est entre 1 et 2 pour la liaison NO du nitrate

2B.2: Résonance

Structures de Résonance

- Les trois liaisons sont identiques dans NO_3^-
- Le meilleur modèle consiste à **mélanger les trois structures de Lewis**, chaque liaison a des propriétés intermédiaires entre une simple et une double liaison



- **Le mélange des structures est appelé résonance, représenté par des flèches à deux pointes.**
- La structure réelle est un **hybride de résonance**, la molécule n'oscille pas entre les structures, mais se trouve dans un état intermédiaire constant (analogie : mule, pas cheval, pas âne).

2B.2: Résonance

Délocalisation

- Les électrons représentés dans différentes positions dans un ensemble de structures de résonance sont dits **délocalisés**.
- La délocalisation signifie qu'une **paire d'électrons partagée est répartie sur plusieurs paires d'atomes** et ne peut pas être identifiée avec une seule paire d'atomes.
- Les trois structures de résonance du nitrate n'existent pas en tant que molécules réelles, elles sont simplement une façon de montrer que les **électrons sont répartis à travers la molécule**.
- La délocalisation diminue l'énergie d'une molécule.

2B.2: Résonance

Règles pour écrire des structures de résonance appropriées

- In each contributing structure, **the nuclei of the atoms are in the same positions**; only the locations of lone pairs and bonding pairs are different.
- Equivalent structures (structures that differ only in the positions of multiple bonds and lone pairs) **contribute equally to the resonance**.
- **Low-energy structures contribute more** to the resonance mixture than high-energy structures. (You will see how to judge relative energies in the next section.)

Note: resonance does NOT occur between structures with atoms in different arrangements. For example, no resonance occurs between hypothetical structures NNO and NON.

2B.2: Résonance

Règles pour écrire des structures de résonance appropriées

- Dans chaque structure contribuant à la résonance, **les noyaux des atomes sont dans les mêmes positions** ; seules les positions des paires solitaires et des paires de liaisons sont différentes.
- Les structures équivalentes (structures qui ne diffèrent que par les positions des liaisons multiples et des paires solitaires) **contribuent de manière égale à la résonance**.
- **Les structures à faible énergie contribuent davantage** au mélange de résonance que les structures à haute énergie. (Vous verrez comment évaluer les énergies relatives dans la section suivante).

Remarque : la résonance ne se produit PAS entre des structures dont les atomes sont disposés différemment. Par exemple, aucune résonance ne se produit entre les structures hypothétiques NNO et NON.

2B.2: Résonance

Exemple 2B.3: Ecrire une structure de résonance (tableau)

Suggérez deux structures de Lewis qui contribuent de manière égale à la structure de résonance de la molécule O_3 . Les données expérimentales montrent que les deux longueurs de liaison sont identiques.

Solution:

EXAMPLE 2.5 Writing a resonance structure

Stratospheric ozone, O_3 , protects life on Earth from harmful ultraviolet radiation from the Sun. Suggest two Lewis structures that contribute equally to the resonance structure for the O_3 molecule. Experimental data show that the two bond lengths are the same.

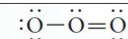
PLAN Write a Lewis structure for the molecule by using the method outlined in Toolbox 2.1. Decide whether there is another equivalent structure that results from the interchange of a single bond and a double or triple bond. Write the actual structure as a resonance hybrid of these Lewis structures.

SOLVE

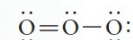
Count the valence electrons.

Oxygen is a member of Group 16/VI; so each atom has six valence electrons: $6 + 6 + 6 = 18$ electrons.

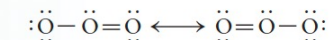
Draw a Lewis structure for the molecule.



Draw a second Lewis structure by exchanging the bonds.



Draw the resonance hybrid as the two resonance structures connected with a double-headed arrow.



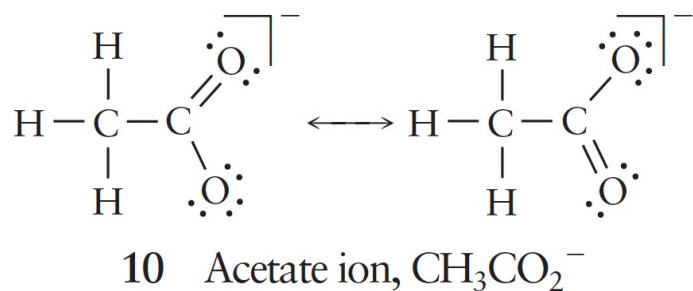
2B.2: Résonance

Example 2B.3: Ecrire une structure de résonance (blackboard)

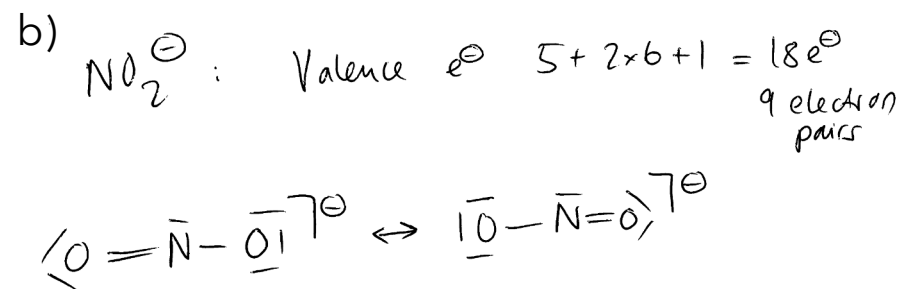
Écrivez les structures de Lewis contribuant à l'hybride de résonance pour (a) l'ion acétate, CH_3CO_2^- and (b) l'ion nitrite, NO_2^- .

Solution:

a)



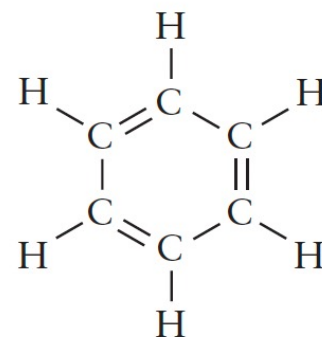
b)



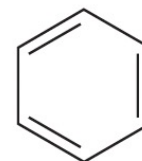
2B.2: Résonance

Benzène, C_6H_6

- Le benzène est également un hybride de résonance Anneau hexagonal planaire de six C avec chacun un H attaché
- Une structure de Lewis illustrée (11) : **structure de Kekulé**
- Forme de ligne ou de bâton équivalente illustrée en (**12**)



11 Kekulé structure



12 Kekulé structure, stick form

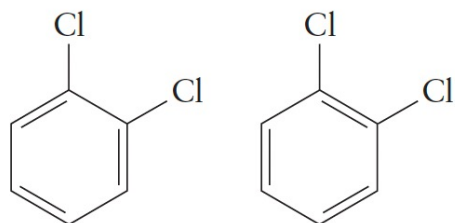
2B.2: Résonance

Les propriétés du benzène ne correspondent pas à la structure de Kekulé

Une structure de Kekulé ne correspond pas à toutes les données expérimentales :

1. **Réactivité** : le benzène ne subit pas les réactions typiques des composés à doubles liaisons.
2. Longueur des liaisons : toutes les liaisons carbone-carbone du benzène ont la même longueur.
3. **Preuve structurelle** : il n'existe qu'une seule version du 1,2-dichlorobenzène (dans laquelle les atomes de chlore sont attachés à deux atomes de carbone adjacents).

Si la structure de Kekulé était correcte, il existerait deux versions distinctes du 1,2-dichlorobenzène :

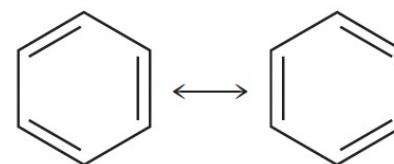


Cependant, une seule existe à notre connaissance !

2B.2: Résonance

Le concept de résonance résout les contradictions

- **Deux structures de Kekulé ayant exactement la même énergie** : elles ne diffèrent que par la position des doubles liaisons (**14**)
- Les électrons partagés dans les doubles liaisons C=C sont **délocalisés sur l'ensemble de la molécule**.
- Longueurs des liaisons intermédiaires entre la simple et la double liaison et identiques (cercle dans **15**)
- La résonance stabilise une molécule → Le benzène est moins réactif que prévu



14 Benzene resonance structure



15 Benzene, C₆H₆

2B.2: Résonance

Résumé

La résonance est un mélange de structures ayant le même arrangement d'atomes mais des arrangements d'électrons différents. La résonance entraîne une délocalisation des électrons ; elle répand le caractère de liaisons multiples sur une molécule et permet d'obtenir une énergie plus faible.

Charge Formelle

Sujet 2B.3

2B.3: Charge formelle

Structures de Lewis non équivalentes

Nonequivalent Lewis structures are Lewis structures that **do not correspond to the same energy**.

- They do NOT in general make the same contribution to a resonance structure.

How do you decide which resonance structures has the lowest energy?

- Compare the **number of valence electrons distributed around each atom** in a structure with the number of **valence electrons on the free atom**. The smaller the differences are, the lower is its energy and the greater is its contribution to a resonance hybrid.

2B.3: Charge formelle

Structures de Lewis non équivalentes

Les **structures de Lewis non équivalentes** sont des **structures de Lewis qui ne correspondent pas à la même énergie**.

- En général, elles ne contribuent PAS de la même manière à une structure de résonance.

Comment décidez-vous que les structures de résonance ont l'énergie la plus basse ?

- Comparez le **nombre d'électrons de valence répartis autour de chaque atome** d'une structure avec le **nombre d'électrons de valence sur l'atome libre**. Plus les différences sont faibles, plus l'énergie de la structure est basse et plus sa contribution à un hybride de résonance est importante.

2B.3: Charge formelle

La charge formelle comme mesure de la redistribution des électrons

- **Charge formelle :** charge qu'aurait un atome si la liaison était parfaitement covalente (chaque atome a exactement une demi-part dans chaque paire d'électrons de liaison).

Combien d'électrons un atome « possède-t-il » dans une molécule ?

- Il « possède » toutes ses paires solitaires et la moitié de chaque paire de liaison partagée.
- La charge formelle est calculée comme la différence entre ce nombre et le nombre d'électrons de valence dans l'atome libre :

$$\text{Charge formelle} = V - \left(L + \frac{1}{2}B \right)$$

V est le nombre d'électrons de valence, L est le nombre d'électrons présents sur l'atome lié sous forme de paires solitaires, et B est le nombre d'électrons de liaison sur l'atome.

2B.3: Charge formelle

TOOLBOX 2.2

HOW TO USE FORMAL CHARGE TO DETERMINE THE MOST LIKELY LEWIS STRUCTURE

CONCEPTUAL BASIS

To assign a formal charge, we establish the “ownership” of the valence electrons of an atom in a molecule and compare that ownership with the free atom. An atom owns one electron of each bonding pair attached to it and owns its lone pairs completely. The most plausible Lewis structure will be the one in which the formal charges of the atoms are lowest.

PROCEDURE

Step 1 Decide on the number of valence electrons (V) possessed by each free atom by noting the number of its group in the periodic table.

Step 2 Draw the Lewis structures.

Step 3 For each bonded atom, count each electron in its lone pairs (L), plus one electron from each of its bonding pairs (B).

Step 4 For each bonded atom, subtract the total number of electrons it “owns” from V , as in Eq. 4.

Each equivalent atom (the same element, the same number of bonds and lone pairs) has the same formal charge. A check on the calculated formal charges is that their sum is equal to the overall charge of the molecule or ion. For an electrically neutral molecule, the sum of the formal charges is zero. Compare the formal charges of each possible structure. The structure with the lowest formal charges represents the least disturbance of the electronic structures of the atoms and is the most plausible (lowest energy) structure.

This procedure is illustrated in Example 2.6.

2B.3: Charge formelle

Exemple 2B.4: Sélection de l'arrangement le plus probable des atomes (tableau)

Écrivez trois structures de Lewis avec différents arrangements atomiques pour l'ion thiocyanate (SCN^-) et sélectionnez la structure la plus probable en identifiant la structure dont les charges formelles sont les plus proches de zéro. Pour des raisons de simplicité, ne considérez que les structures comportant des doubles liaisons entre atomes voisins.

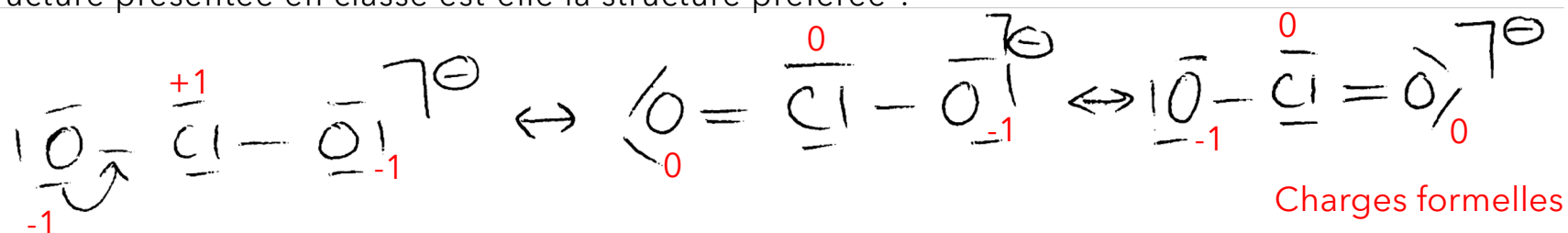
Rappel: Electronegativité TENDANCE: $\text{F} > \text{O} > \text{N/Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{S} > \text{C/Se} > \text{H} > \dots$

Ajout important : L'électronégativité de N et de Cl est très similaire. Celle qui est la plus élevée ou la plus faible dépend du tableau périodique que vous utilisez. Par exemple, pour celui du livre, l'électronégativité de $\text{Cl} > \text{N}$, mais pour celui de la salle de classe, $\text{N} > \text{Cl}$.

2B.1: Structure de Lewis

Question d'un étudiant

La structure de Lewis de l'ion chlorite pourrait également comporter une double liaison. Pourquoi la structure présentée en classe est-elle la structure préférée ?



La première répond à la règle de l'octet. Les deuxième et troisième structures contiennent du chlore hypervalent. Laquelle est la plus proche de la vérité ? L'analyse des charges formelles suggère la deuxième et la troisième structure. En outre, il faut tenir compte de la longueur des liaisons :

Cl-O (liaison simple) : 172 pm

Cl=O (double liaison) : 140 pm

C-O dans ClO_2^- : 156 pm $\rightarrow$ Le chlorite a un ordre de liaison entre 1 et 2.

2B.3: Charge formelle

Charge formelle pour prédire la disposition des atomes dans les molécules

- Si l'atome a **plus d'électrons dans la molécule** que lorsqu'il est libre et neutre, il a une **charge formelle négative**, comme un anion monatomique.
- Si l'attribution des électrons **laisse l'atome avec moins d'électrons** que lorsqu'il est libre, l'atome a une **charge formelle positive**, comme s'il s'agissait d'un cation monatomique.

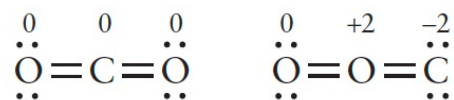
La charge formelle peut être utilisée pour prédire l'arrangement le plus favorable des atomes dans une molécule et la structure de Lewis la plus probable pour cet arrangement :

- Une structure de Lewis dans laquelle la **charge formelle des atomes individuels est la plus proche de zéro** représente généralement l'arrangement le moins énergétique des atomes et des électrons.
- La structure la moins énergétique est généralement celle qui présente une **charge formelle positive sur les atomes les moins électronégatifs**.

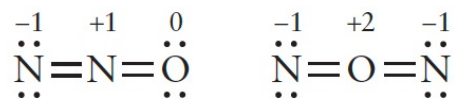
2B.3: Charge formelle

Charge formelle pour prédire la disposition des atomes dans les molécules

- Une **charge formelle faible** (aussi proche que possible de zéro) indique qu'un atome n'a subi qu'une faible redistribution des électrons par rapport à l'atome libre.
- Pour le dioxyde de carbone, la charge formelle prédit que la structure OCO est plus probable que COO.
- De même, elle prédit que NNO est plus probable que NON pour N₂O.



17



18

2B.3: Charge formelle

Charge formelle vs. nombre d'oxydation

La charge formelle et le nombre d'oxydation fournissent tous deux des informations sur le nombre d'électrons autour d'un atome dans un composé, mais leur origine et leur signification sont différentes :

- La charge formelle **exagère le caractère covalent** des liaisons en supposant que les électrons sont partagés de manière égale.
- Le nombre d'oxydation **exagère le caractère ionique des liaisons**. Il représente les atomes comme des ions et **tous les électrons d'une liaison sont attribués à l'atome le plus électronégatif** (l'atome qui attire le plus les électrons).
- Pour le CO₂ : la charge formelle est nulle. Le nombre d'oxydation du carbone est +IV.
$$\overset{0}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}=\overset{0}{\text{C}}=\overset{0}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$$
- Les charges formelles **dépendent de la structure de Lewis** dessinée, ce qui n'est **pas** le cas des nombres d'oxydation.
- Les charges formelles sont utilisées pour évaluer les **énergies relatives des structures de Lewis**, tandis que les nombres d'oxydation sont utilisés pour évaluer les **propriétés oxydantes et réductrices** des molécules.

2B.3: Charge formelle

Rappel : Comment attribuer des numéros d'oxydation

TOOLBOX K.1

HOW TO ASSIGN OXIDATION NUMBERS

CONCEPTUAL BASIS

To assign an oxidation number, we imagine that each atom in a molecule, formula unit, or polyatomic ion is present in ionic form (which it might not be). The oxidation number is then taken to be the charge on each “ion.” The “anion” is usually oxygen as O^{2-} or the element farthest to the right in the periodic table (actually, the most *electronegative* element; see Section 2.12). We then assign to the other atoms charges that balance the charge on the “anions.”

PROCEDURE

To assign an oxidation number $N_{\text{ox}}(\text{E})$ to an element E, we start with two simple rules:

- 1 The oxidation number of an element uncombined with other elements is 0.
- 2 The sum of the oxidation numbers of all the atoms in a species is equal to its total charge.

The oxidation numbers of elements in most of the compounds in this text are assigned by using these two rules along with the following specific values:

- The oxidation number of hydrogen is +1 in combination with nonmetals and -1 in combination with metals.
- The oxidation number of elements in Groups 1 and 2 is equal to their group number.
- The oxidation number of all the halogens is -1 unless the halogen is in combination with oxygen or another halogen higher in the group. The oxidation number of fluorine is -1 in all its compounds.
- The oxidation number of oxygen is -2 in most of its compounds. Exceptions are its compounds with fluorine (in which case, the previous statement takes precedence) and its occurrence as peroxides (O_2^{2-}), superoxides (O_2^-), and ozonides (O_3^-).

This procedure is illustrated in Example K.1.

2B.3: Charge formelle

Résumé

La charge formelle donne une indication de la mesure dans laquelle les atomes ont gagné ou perdu des électrons dans le processus de formation des liaisons covalentes ; les arrangements d'atomes et les structures de Lewis ayant les charges formelles les plus faibles sont susceptibles d'avoir l'énergie la plus basse.

Les compétences que vous maîtrisez sont la capacité de

- ❑ Dessinez les structures de Lewis des molécules.
- ❑ Écrire les structures de résonance d'une molécule.
- ❑ Utilisez les calculs de charge formelle pour sélectionner l'arrangement atomique le plus probable.

Résumé : Vous avez appris qu'une liaison covalente consiste en un partage de paires d'électrons et que les atomes acquièrent généralement un octet (ou duet pour l'hydrogène) complet d'électrons. Les schémas de partage des paires d'électrons dans les composés covalents sont représentés par des structures de Lewis. Vous avez vu que dans certains cas, il est nécessaire de représenter une molécule comme un hybride de résonance qui répartit le caractère de liaison multiple sur l'ensemble de la molécule. Vous avez vu que la structure de Lewis de plus faible énergie peut souvent être identifiée en calculant les charges formelles des atomes.

Au-delà de la règle de l'octet

Sujet 2C

Topic 2C.1 Radicaux et biradicaux

Topic 2C.2 Couches de valences étendues

Topic 2C.3 Octets incomplets

POURQUOI AVEZ-VOUS BESOIN DE
CONNAÎTRE CE MATÉRIEL ?

- La règle de l'octet est un bon point de départ, il existe des exceptions qui vont au-delà de l'octet.

QUE FAUT-IL DÉJÀ SAVOIR ?

- Structures de Lewis
- Concept de résonance
- Attribuer des charges formelles dans la structure de Lewis

2C Au-delà de la règle de l'octet

Trois types d'exceptions à la règle de l'octet

1. Molécules avec un nombre impair d'électrons
2. Certains éléments sont capables d'accueillir plus de huit électrons dans la couche de valence
3. Les atomes des composés peuvent avoir des octets incomplets

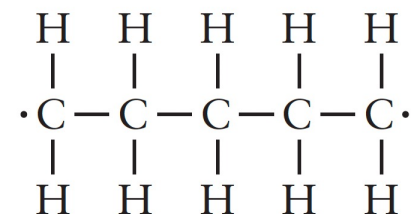
Radicaux et biradicaux

Sujet 2C.1

2C.1 Radicaux et biradicaux

1. Molécules avec un nombre impair d'électrons

- Espèce avec au moins un électron non apparié : **radicaux**
- Par ex. Radical méthyle, $\cdot\text{CH}_3$ ou oxyde nitrique, $\text{N} \cdot = \ddot{\text{O}}$
- Les radicaux sont très réactifs, ne peuvent pas être stockés et sont de nature éphémère
- Impliqué dans la formation et la décomposition de l'ozone
- Les antioxydants préviennent les dommages causés par les radicaux
- **Biradical**: molécule comportant au moins deux électrons non appariés, généralement sur des atomes différents.
- L'oxygène est un **biradical**: $[\text{He}]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$
- Voir: <https://www.youtube.com/watch?v=Lt4P6ctf06Q>



2C.1 Radicaux et biradicaux

Auto-test 2C.1B (tableau)

Écrivez la structure de Lewis du dioxyde d'azote, NO₂.



2C.1: Radicaux et biradicaux

Résumé

Un radical est une espèce avec un électron non apparié ; un biradical a deux électrons non appariés sur des atomes identiques ou différents.

Couches de valences étendues

Sujet 2C.2

2C.2: Couches de valences étendues

Composés hypervalents

Un composé constitué de molécules contenant un atome avec plus de huit électrons est appelé **hypervalent**.

Covalence variable : lorsqu'un élément est capable de former des composés avec différents nombres d'atomes attachés, par ex. PCl_3 vs. PCl_5 .

Qu'est-ce qui détermine l'hypervalence ?

- **Taille de l'atome** : P est suffisamment grand pour accueillir jusqu'à six atomes de Cl autour de lui (PCl_5 connu), N est trop petit (NCl_5 inconnu)

2C.2: Couches de valences étendues

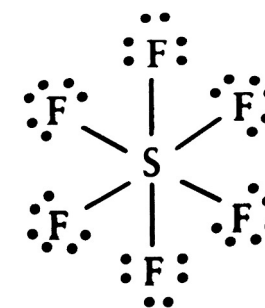
Où se trouvent les électrons supplémentaires ?

Deux explications :

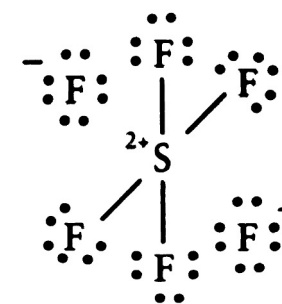
1. **Occupation des orbitales d** : L'enveloppe de Valence s'élargit en utilisant les orbitales d ainsi que les orbitales s et p. L'hypervalence est caractéristique de la période 3 et au-delà.

Par exemple, le soufre de configuration $[\text{Ne}]3s^23p^4$ (SF_6) a des orbitales 3d vides.

2. **Résonance ionique-covalente** : Cette explication préserve la règle de l'octet. Elle traite les structures comme des **hybrides de résonance de structures ioniques**, par exemple SF_6 est composé de $(\text{SF}_4)^{2+}$ et $(\text{F}^-)_2$. Le cation a un octet, comme tous les atomes de fluor et les ions de fluorure..



Sulfur hexafluoride, SF_6



Sulfur hexafluoride, SF_6

2C.2: Couches de valences étendues

Où se trouvent les électrons supplémentaires ?

Quelle est la meilleure explication ?

Cela dépend de la molécule. Pour décider, il faut effectuer des calculs détaillés, comme cela sera décrit dans les rubriques 2F et 2G.

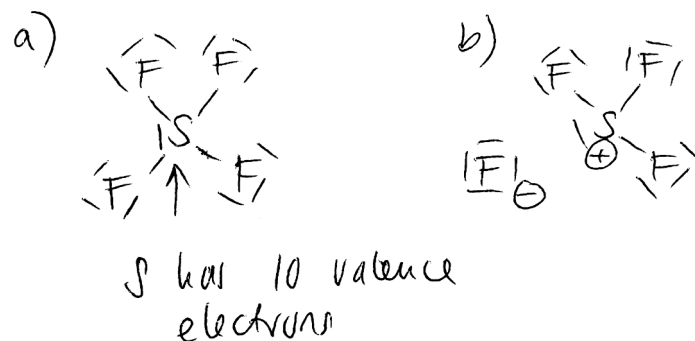
Distinction importante : La première explication fait appel aux orbitales d, la seconde non.

Dans ce sujet, le choix du modèle **n'est pas résolu**, mais nous pouvons toujours dessiner des structures de Lewis.

2C.2: Couches de valences étendues

Exemple 2C.1: Écrire une structure de Lewis avec une couche de valence étendue(tableau)

- (a) Écrivez la structure de Lewis du tétrafluorure de soufre en partant du principe que l'atome de soufre peut étendre sa couche de valence et donner le nombre d'électrons dans cette couche.
- (b) Proposer une structure de résonance ionique-covalente pour SF_4 dans laquelle la règle de l'octet est respectée pour tous les atomes.



2C.2: Couches de valences étendues

Exemple 2C.1: Écrire une structure de Lewis avec une couche de valence étendue (tableau)

Solution du livre:

00 Topic 2C Beyond the Octet Rule

EXAMPLE 2C.1 Writing a Lewis structure with an expanded valence shell

Sulfur tetrafluoride, SF_4 , is used in the pharmaceutical industry to synthesize fluorocarbons, some of which are used as anesthetics. (a) Write the Lewis structure of sulfur tetrafluoride on the basis that the sulfur atom can expand its valence shell and give the number of electrons in that shell. (b) Propose an ionic-covalent resonance structure for SF_4 in which the octet rule is obeyed for all atoms.

Anticipate Sulfur, in Group 16, has six valence electrons; if each fluorine atom provides one electron for the bond it forms, you should expect there to be $4 + 6 = 10$ electrons around the S atom.

Plan (a) Elements in Period 3 and later periods can expand their valence shells to accept additional electrons. After assigning all the valence electrons to bonds and lone pairs to give each atom an octet, assign any remaining electrons to the central atom as lone pairs. (b) 10 electrons around the S atom would exceed the octet rule. Because fluorine can form fluoride anions, forming at least one structure of the form SF_3^+F^- would transfer an electron pair away from the S atom.

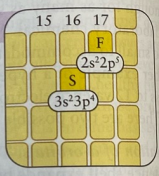
Solve

Count the number of valence electrons.

6 from sulfur ($\cdot\ddot{\text{S}}\cdot$)
7 from each fluorine atom ($\cdot\ddot{\text{F}}\cdot$)

Find the number of electron pairs.

There are $6 + (4 \times 7) = 34$ electrons, or 17 electron pairs.



(a) Construct the Lewis structure.

Give each F atom 3 lone pairs and 1 bonding pair shared with the central S atom; place the 2 extra electrons on the S atom. The S atom has 10 valence electrons.

(b) Construct an ionic-covalent Lewis structure.

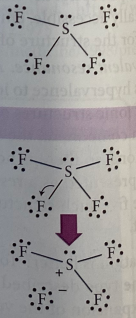
The S atom has 10 valence electrons in the Lewis structure in (a). The S atom must lose 1 electron pair to have an octet.

Move 1 electron pair from an S—F bond to form $(\text{SF}_3)^+(\text{F}^-)$.

Evaluate (a) As expected, sulfur has 10 electrons in its expanded valence shell. According to the conventional model, the S atom needs to use one 3d-orbital in addition to its four s- and p-orbitals to accommodate those 10 electrons. (b) All atoms in the ionic-covalent Lewis structure have complete octets, and an expanded valence shell is not needed.

Self-test 2C.2A (a) Write the Lewis structure for xenon tetrafluoride, XeF_4 , and give the number of electrons in the expanded valence shell. (b) Propose an ionic-covalent resonance structure for XeF_4 in which the octet rule is obeyed for all atoms.

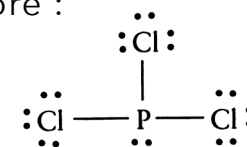
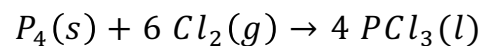
[Answer: (a) See (7a); 12 electrons. (b) See (7b).]



2C.2: Couches de valences étendues

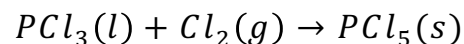
Valence variable du phosphore

- Le phosphore a une valence variable, et forme par exemple du trichlorure de phosphore liquide, toxique et incolore, en présence d'une quantité limitée de chlore :

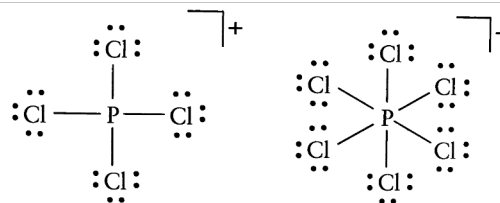


Phosphorus trichloride, PCl_3

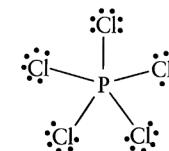
- PCl_3 obéit à la règle de l'octet.
- Lorsque le PCl_3 réagit avec du chlore supplémentaire:



- A température ambiante, PCl_5 est un solide ionique composé de PCl_4^+ et PCl_6^-
- A 160 °C: un gaz composé de PCl_5



9 Phosphorus pentachloride, $PCl_5(s)$

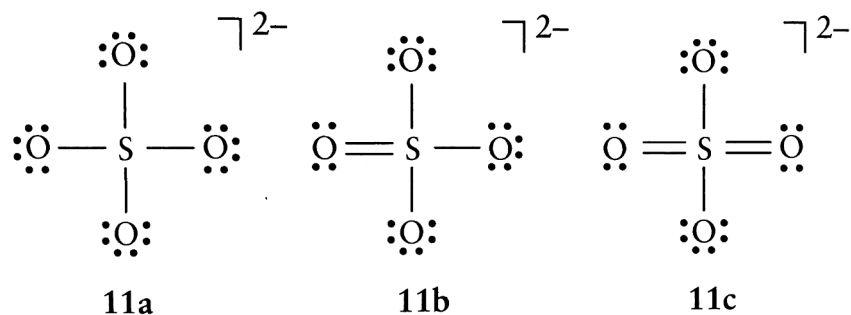


10 Phosphorus pentachloride, PCl_5

2C.2: Couches de valences étendues

Exemple 2C.2: Sélection de la structure de résonance dominante pour une molécule (tableau)

Identifiez la structure de résonance dominante de l'ion sulfate (SO_4^{2-}) parmi les trois structures représentées (**11a-11c**) en calculant les charges formelles sur les atomes dans chaque structure.



2C.2: Couches de valences étendues

Example 2C.2: Sélection de la structure de résonance dominante pour une molécule (tableau)

Solution:

SOLVE Draw up the following table, in accord with Toolbox 2.2.

	26a	26b	26c
Step 1 Count the valence electrons (V).		O: 6 S: 6 Total: 30 electrons plus two electrons from the charge of -2 , for a total of 16 pairs of electrons.	
Step 2 Draw the Lewis structure.			
Step 3 Assign electron ownership, $(L + \frac{1}{2}B)$.			
Step 4 Find the formal charge, $V - (L + \frac{1}{2}B)$.			

Evaluate The individual formal charges are closest to zero in structure (26c); so the structure with two double bonds is likely to make the biggest contribution to the resonance hybrid, even though the valence shell on the S atom has expanded to hold 12 electrons. Note this pattern for future reference. Also note that the formal charges of the atoms add up to the overall charge of the ion in each case.

2C.2: Couches de valences étendues

Résumé

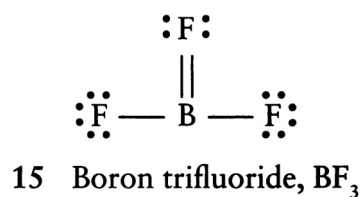
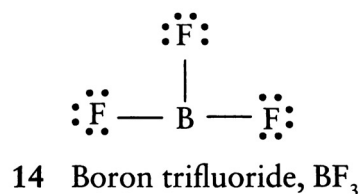
Une expansion apparente de l'enveloppe de valence peut se produire dans les éléments de la période 3 et suivantes. Ces éléments peuvent présenter une covalence variable et être hypervalents. La charge formelle permet d'identifier la structure de résonance dominante.

Octets Incomplets

Sujet 2C.3

2C.3: Octets Incomplets

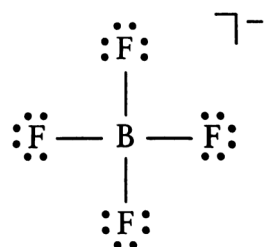
Le bore peut avoir des octets incomplets



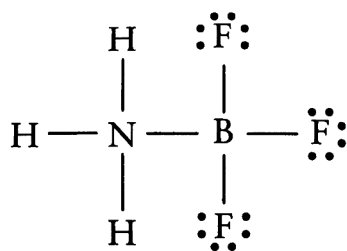
- Le trifluorure de bore ne possède que six électrons de valence sur l'atome de bore (structure **14**).
- La structure **15** n'existe pas en raison de l'énergie d'ionisation élevée de F : il n'aime pas partager ses électrons.
- Preuve expérimentale : La longueur de la liaison B-F est un hybride de résonance entre **14** et **15**, les liaisons simples apportant la contribution la plus importante.

2C.3: Octets Incomplets

Coordonner les liaisons covalentes



16 Tetrafluoroborate, BF_4^-



17

- Le bore (et les atomes similaires) dispose d'un moyen particulier de compléter ses octets : un atome ou un ion supplémentaire doté d'une paire d'électrons solitaire peut former une liaison en fournissant les *deux* électrons.
- Une liaison dans laquelle les deux électrons proviennent de l'un des atomes est appelée **liaison covalente coordonnée**.

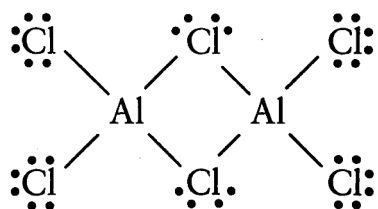
Exemples:

BF_4^- se forme lorsque BF_3 passe sur du fluorure de métal (**16**)

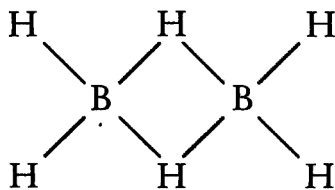
Ou: $\text{BF}_3(g) + \text{NH}_3(g) \rightarrow \text{NH}_3\text{BF}_3(s)$ (**17**)

2C.3: Octets Incomplets

L'aluminium peut également avoir des structures de Lewis inhabituelles



18 Aluminum chloride, Al_2Cl_6



19 Diborane, B_2H_6

- La **formation de dimères** est une autre façon de compléter des octets en utilisant des liaisons covalentes coordinées.
- **Paires de molécules** liées
- Exemples: chlorure d'aluminium (**18**)
- Un dimère existe pour le trichlorure d'aluminium mais pas pour le trichlorure de bore (atome d'Al plus gros)
- Existe également pour le diborane (B_2H_6) (**19**)

2C.3: Octets Incomplets

Résumé

Les composés de bore et d'aluminium peuvent avoir des structures de Lewis inhabituelles dans lesquelles le bore et l'aluminium ont des octets incomplets ou des atomes qui agissent comme des ponts.

Les compétences que vous maîtrisez sont la capacité de

- ❑ Dessiner les structures de Lewis des molécules et des ions avec des couches de valence étendues ou incomplètes.
- ❑ Utiliser des calculs de charges formelles pour évaluer des structures de Lewis alternatives.

Résumé : Vous avez appris que les molécules comportant un électron non apparié et ayant donc des octets incomplets sont appelées radicaux. Ces composés sont normalement très réactifs. Lorsque vous dessinez des structures de Lewis pour des molécules contenant des éléments de période 3 et ultérieures, vous avez vu qu'il existe deux explications possibles, l'une étant de permettre l'expansion de la couche de valence en utilisant des orbitales d et l'autre dans laquelle les octets sont préservés. et il y a une résonance ionique-covalente.