



**CH-110 Chimie
Générale Avancée I**

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

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

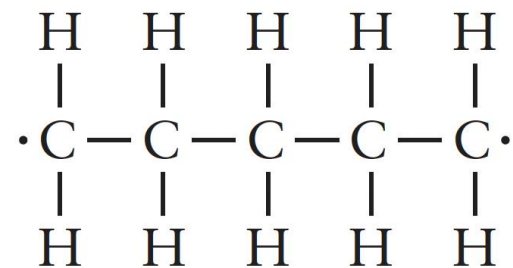
2C.1 Radicaux et biradicaux

1. Molécules avec un nombre impair d'électrons

- Espèce avec au moins un électron non apparié: **radicaux**

Ex. Radical méthyle, $\cdot\text{CH}_3$ ou oxyde nitrique, NO: $:\dot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$

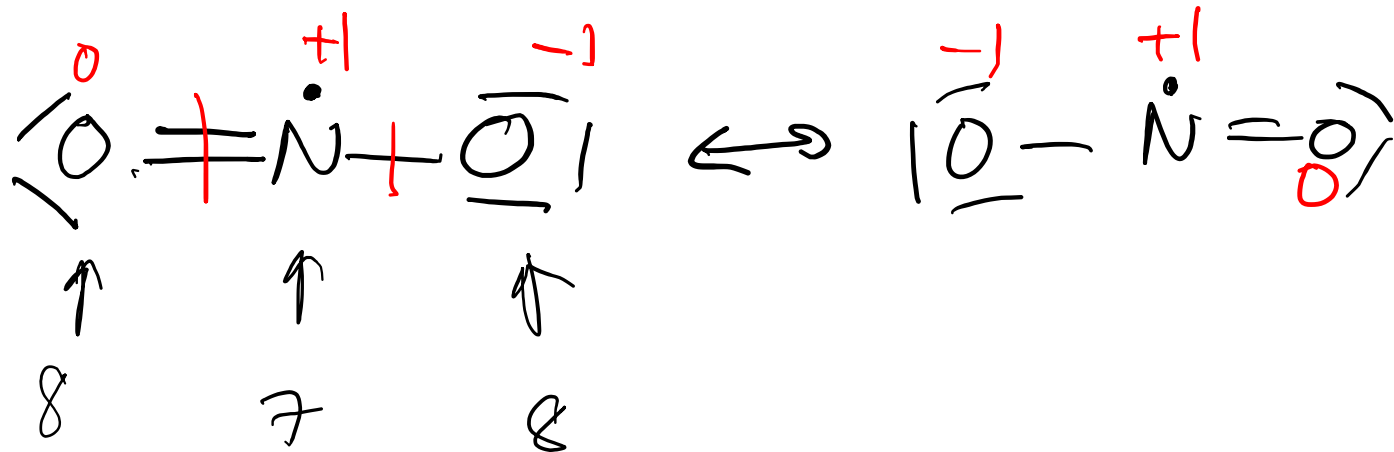
- Les radicaux sont très réactifs, ils ne peuvent pas être stockés et sont de nature éphémère
- Impliqué dans la formation et la décomposition de l'ozone
- **Biradical**: molécule comportant au moins deux électrons non appariés, généralement sur des atomes différents.
- L'oxygène est un **biradical**: $[\text{He}]2s^22p_x^22p_y^12p_z^1$



2C.1 Radicaux et biradicaux

Auto-test 2C.1B

Ecrivez la structure de Lewis du dioxyde d'azote, NO_2 . $5 + 2 \cdot 6 = 17 e^-$



$8ep + 1e^-$

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, ex. PCl_3 vs. PCl_5 .

Qu'est-ce qui détermine l'hypervalence ? → *elements in third period and above*

- **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

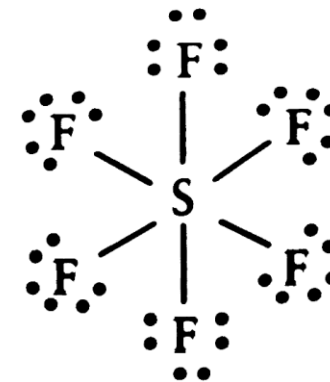
Où se trouvent les électrons supplémentaires?

Deux explications:

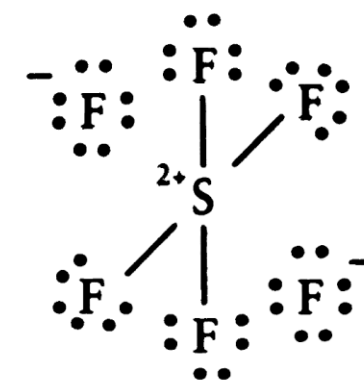
1. **Occupation des orbitales d** : L'enveloppe de valence s'élargit en utilisant les orbitales d ainsi que les orbitales s et p. L'hypervalence est caractéristique de la période 3 et au-delà.

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 sections 2F et 2G.

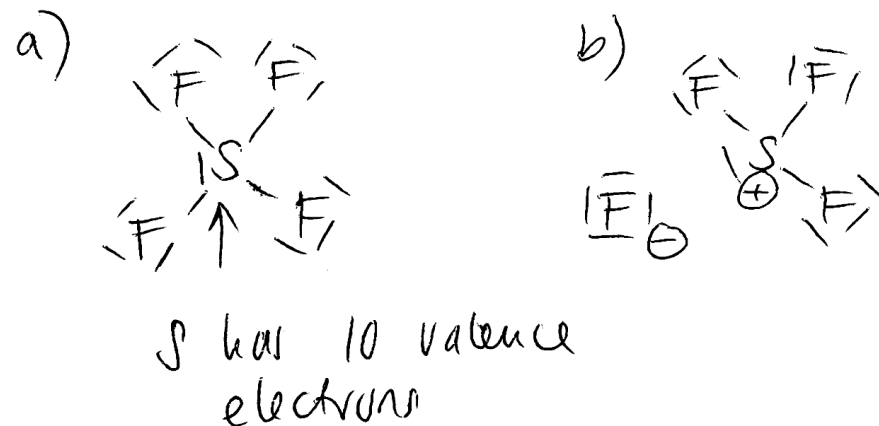
Distinction importante : La première explication fait appel aux orbitales d, la seconde non.

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

- (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

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 $\text{SF}_3^+ \text{F}^-$ 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 ($\cdot\ddot{\text{F}}\cdot$)

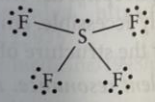
Find the number of electron pairs.

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



(a) Construct the Lewis structure.

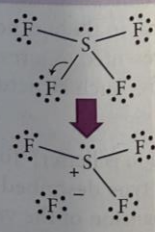
Give each F atom 3 lone pairs and 1 bonding pair shared with the central S atom; place the 2 extra electrons on the S atom. The S atom has 10 valence electrons.



(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.

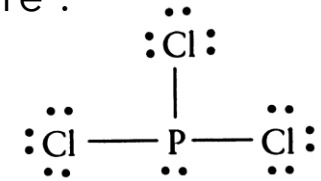
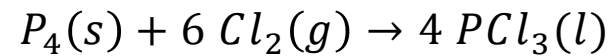
Self-test 2C.2A (a) Write the Lewis structure for xenon tetrafluoride, XeF_4 , and give the number of electrons in the expanded valence shell. (b) Propose an ionic-covalent resonance structure for XeF_4 in which the octet rule is obeyed for all atoms.

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

2C.2: Couches de valences étendues

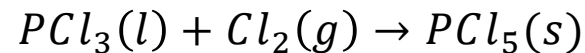
Valence variable du phosphore

- 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 :

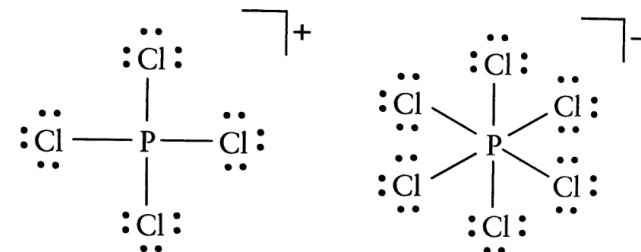


Phosphorus trichloride, PCl_3

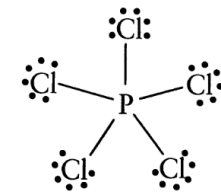
- PCl_3 obéit à la règle de l'octet.
- Lorsque le PCl_3 réagit avec du chlore supplémentaire:



- 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, $PCl_5(s)$

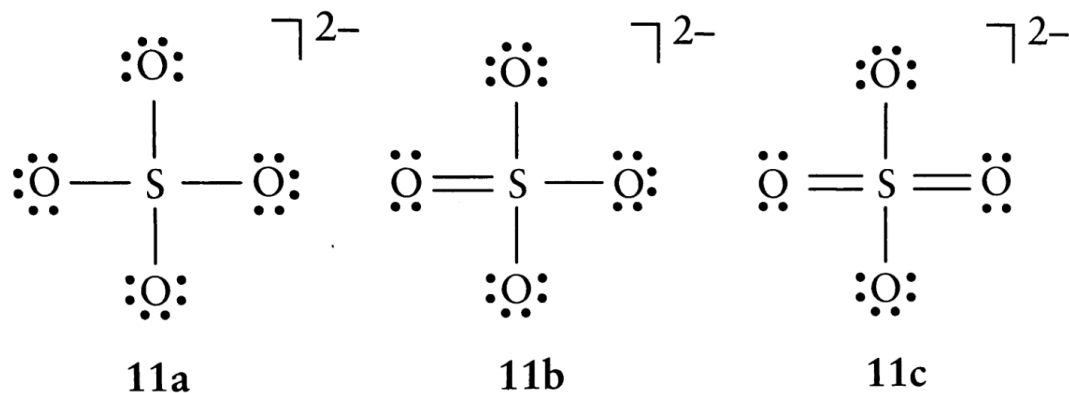


10 Phosphorus pentachloride, PCl_5

2C.2: Couches de valences étendues

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

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

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

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

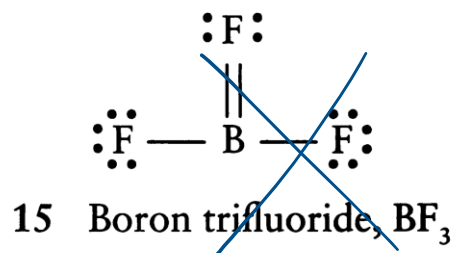
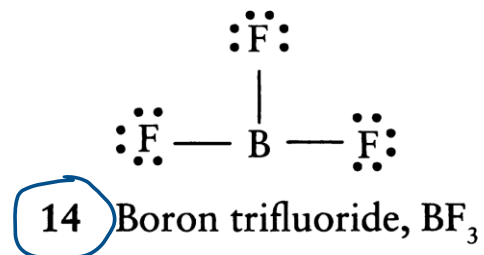
Une expansion apparente de l'enveloppe de valence peut se produire dans les éléments de la période 3 et suivantes. Ces éléments peuvent présenter une covalence variable et être hypervalents. La charge formelle permet d'identifier la structure de résonance dominante.

Octets Incomplets

Sujet 2C.3

2C.3: Octets Incomplets

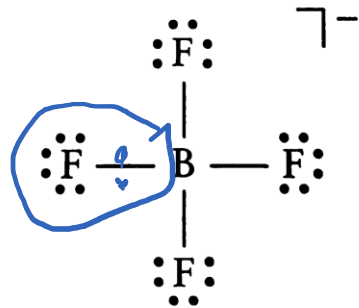
Le bore peut avoir des octets incomplets



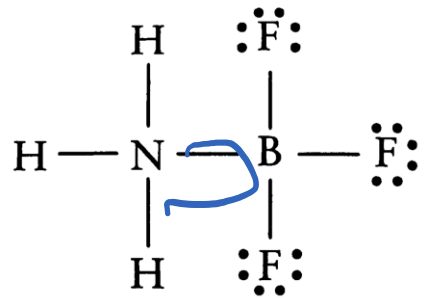
- Le trifluorure de bore ne possède que six électrons de valence sur l'atome de bore (structure **14**).
- La structure **15** n'existe pas en raison de l'énergie d'ionisation élevée de F : il n'aime pas partager ses électrons.
- Preuve expérimentale : La longueur de la liaison B-F est un hybride de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

2C.3: Octets Incomplets

Liaisons covalentes coordonnées



16 Tetrafluoroborate, BF_4^-



17

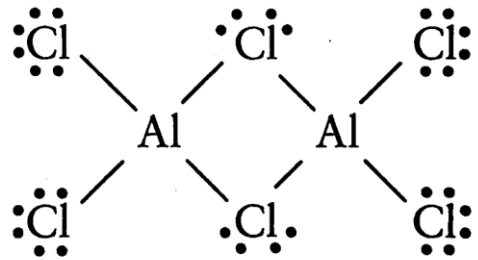
- Le bore (et les atomes similaires) dispose d'un moyen particulier de compléter ses octets : un atome ou un ion supplémentaire ayant une paire non liante peut former une liaison en fournissant les *deux* électrons.

Une liaison dans laquelle les deux électrons proviennent de l'un des atomes est appelée **liaison covalente coordonnée**.

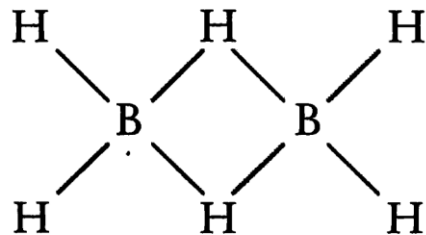
- Exemples:
- BF_4^- se forme lorsque BF_3 passe sur du fluorure de métal (**16**)
- Ou: $\text{BF}_3(g) + \text{NH}_3(g) \rightarrow \text{NH}_3\text{BF}_3(s)$ (**17**)

2C.3: Octets Incomplets

L'aluminium peut également avoir des structures de Lewis extraordinaires



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 grand)
- 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.

2C Exercices du livre

Exercice 2C.2

Lesquelles des espèces suivantes sont des radicaux?

→ whenever number e^-

(a) NO_3 $5 + 3 \cdot 6 = 23 \checkmark$

(b) ICl_2^+ $7 + 2 \cdot 7 - 1 = 20 \times$

(c) CH_2O $4 + 2 + 6 = 12 \times$

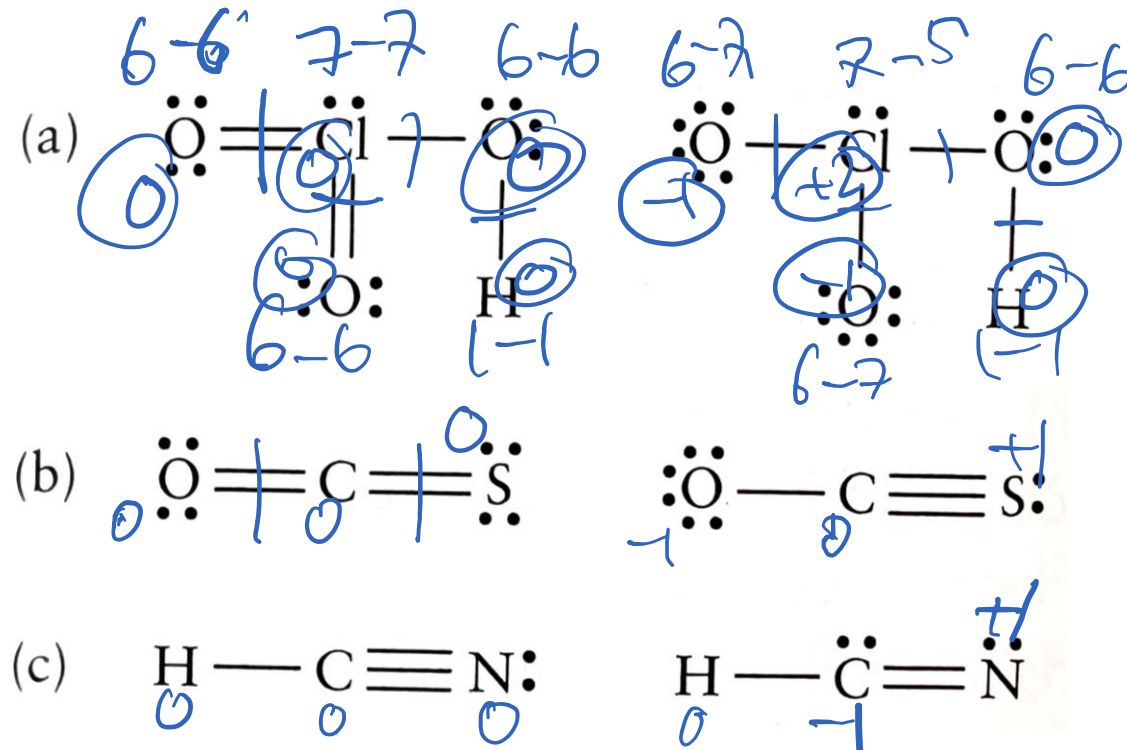
(d) HOCO $1 + 6 + 4 + 6 = 17 \checkmark$

2C Exercices du livre

Exercice 2C.21

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

Calculez la charge formelle de chaque atome dans les molécules suivantes. Identifiez la structure ayant la plus faible énergie dans chaque paire.



2C Exercices du livre

Exercice 2C.3

Dessinez la structure de Lewis, y compris les principales contributions à la structure de résonance (si applicable, tenez compte de la possibilité d'une expansion de l'octet, y compris les doubles liaisons dans différentes positions), pour

- (a) L'ion periodate, IO_4^-
- (b) L'ion hydrogénophosphate, HPO_4^{2-}
- (c) L'acide chlorique, HClO_3
- (d) L'ion arsénate, AsO_4^{3-}

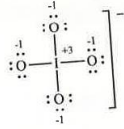
2C Exercices du livre

Exercice 2C.3

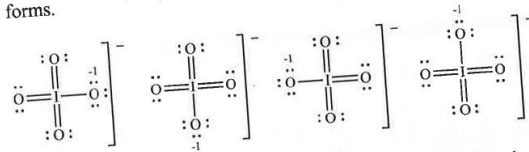
Solution du livre:

82 Focus 2 Molecules

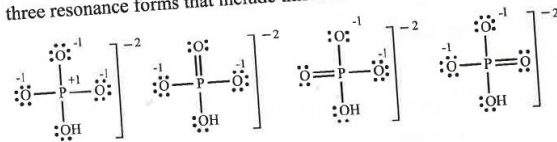
2C.3 (a) The periodate ion has one Lewis structure that obeys the octet rule:



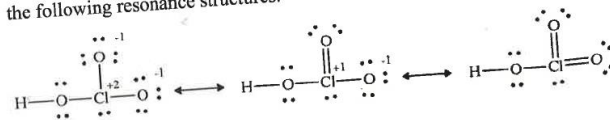
The formal charge of I can be reduced to from +3 to 0 by including three double-bond contributions, thereby giving rise to four resonance forms.



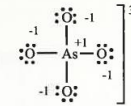
(b) The hydrogen phosphate ion has one Lewis structure that obeys the octet rule (the first structure shown below). The inclusion of one double bond to oxygen lowers the formal charge at P from +1 to 0. There are three resonance forms that include this contribution.



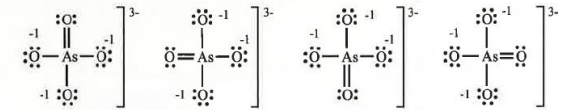
(c) There is one Lewis structure that obeys the octet rule shown below at the left. The formal charge at chlorine can be reduced to +1 by including one double bond contribution. The formal charge can be reduced to 0 if there are two double bond contributions. These contributions give rise to the following resonance structures.



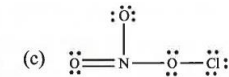
(d) The arsenate ion has one Lewis structure that obeys the octet rule.



Just as in part (a), including one double bond to oxygen lowers the formal charge at As from +1 to 0. There are four resonance forms that include this contribution.



2C.5 The Lewis structures are



Radicals are species with an unpaired electron, therefore only (a) is a radical.

2C.7

