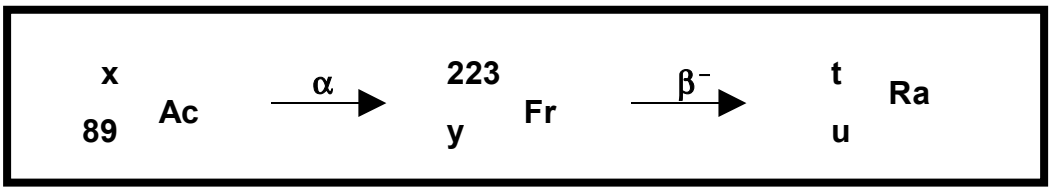
TRAVAUX DIRIGES : « ATOMES ET MOLECULES » - Cours de Thierry Briere
Tous les cours, sujets d'examens et les corrigés des TD seront accessibles sur le site :
http://personnel.univ-reunion.fr/briere

SEANCE DE T.D N°1
Constante de Planck : $h = 6{,}62\ 10^{-34}$ J s
Charge de l'électron : $e = 1{,}6\ 10^{-19}$ C
Nombre d'Avogadro : $N = 6{,}022\ 10^{23}$
Célérité de la lumière dans le vide : $C = 3\ 10^{8}$ m s^{-1}
Masse de l'électron : $m_e = 9{,}1\ 10^{-31}$ kg
Masse du proton : $m_p = 1{,}6725\ 10^{-27}$ kg = 1,00718 u.m.a
Masse du neutron : $m_n = 1{,}6747\ 10^{-27}$ kg = 1,00850 u.m.a

Exercice 1
Le Potassium (Z=19) existe sous forme de deux isotopes stables ^{39}K et ^{41}K.
1) Donner pour chaque isotope la composition du noyau (nombre de protons et nombre de neutrons).
2) Evaluer approximativement la masse molaire atomique de chacun des isotopes.
La masse molaire du potassium naturel (mélange des deux isotopes) est de 39,10 $g.mol^{-1}$.
3) Evaluer approximativement l'abondance naturelle de chacun des isotopes.

Exercice 2
Le francium est le métal alcalin le plus lourd connu. Il a été découvert par Perey en 1939.
Ce métal est radioactif et ne possède aucun isotopes stables.
On obtient un de ses isotopes ^{223}Fr par la désintégration spontanée de type α d'un isotope radioactif de l'actinium (Z = 89).
1) Qu'appelle-t-on particule α. Préciser la composition du noyau de cette particule.
2) Au cours d'ne désintégration radioactive de type α, comment varient le nombre de protons et le nombre de neutrons.
3) Symboliser cette réaction nucléaire sous la forme X(Z,A) = Y(Z',A') + α(Z",A").
L'isotope du francium obtenu se transforme par radioactivité de type β^- en un isotope du Radium.
4) Qu'appelle-t-on particule β^-.
5) Au cours d'ne désintégration radioactive de type β^-, comment varient le nombre de protons et le nombre de neutrons.
6) Symboliser cette réaction nucléaire sous la forme X(Z,A) = Y(Z',A') + β^-(Z",A").
Ces deux transformation successives sont schématisées dans la figure suivante :



7) On demande de déterminer les valeurs de x, y, t et u.

Exercice 3
Le Béryllium Be (Z=4) ne possède qu'un seul isotope stable, ^{9}Be.
1) Donner la composition d'un atome de cet isotopet (Z,N et A)
2) Déterminer la masse «théorique» d'un noyau de cet isotope en u.m.a
3) En déduire sa masse molaire «théorique» en $g.mol^{-1}$.
4) Comparer à sa masse molaire réelle qui est de 9,012 $g.mol^{-1}$.
5) A quoi est due la différence observée ?
6) Calculez l'énergie de cohésion de cet isotope stable, en MeV par noyau puis en MeV par nucléon.
7) Représenter sommairement la courbe d'Aston en indiquant les grandeurs représentées en abscisses et en ordonnée et leurs unités . Placer approximativement cet isotope sur la courbe. Fait-il parti des isotopes les plus stables ? Si non, par quel type de processus peut-il se stabiliser ?

8) Cet isotope est utilisé comme " générateur de neutrons " dans l'industrie nucléaire. Un atome de cet isotope fixe en effet une particule α , un neutron est libéré et il se forme un autre noyau dont on précisera la nature exacte. Ecrire la transformation correspondante. Est-elle en accord avec la réponse à la question précédente?

Il existe également trois isotopes radioactifs du Béryllium ^{7}Be , ^{8}Be et ^{10}Be.

9) L'isotope ^{8}Be est émetteur de type α Ecrire la réaction nucléaire correspondante.

Les deux autres isotopes sont des émetteurs de type β.

10) Pour l'isotope ^{7}Be déterminer la composition du noyau.

11) Comparer avec celle de l'isotope stable ^{9}Be.

12) Qu'est ce qui rend ^{7}Be instable ?

13) Comment peut-il se stabiliser ?

14) Attribuez lui son type de radioactivité β^{+} ou β^{-} .

15) Ecrire la réaction nucléaire correspondante.

16) Mêmes questions pour l'isotope ^{10}Be

Exercice 4

noyau	^{235}U	^{146}La	^{87}Br
Masse du noyau	235,044 u.m.a	145,943 u.m.a	86,912 u.m.a
Z	92	57	35

1) Calculer la masse « théorique » d'un noyau de ^{235}U.

2) Calculer l'énergie de cohésion d'un noyau d'uranium (Z=92) ^{235}U.

L'atome ^{235}U peut subir une réaction de fission fournissant l'isotope du lantane ^{146}La et l'isotope du brome ^{87}Br.

3) Ecrire la réaction de fission.

4) Calculer le défaut de masse associé a cette réaction

5) Calculer l'énergie dégagée par la fission d'une mole d'atome de ^{235}U.(en $J.mol^{-1}$)

6) En déduire l'énergie dégagée par la fission d'un kilograme de 235U (en $J.Kg^{-1}$) d'uranium ^{235}U.

7) Le pouvoir calorifique du charbon est de 33400 $kJ.kg^{-1}$, quelle masse de charbon doit-on brûler pour produire l'énergie équivalente à celle de la fission d'un kilogramme d'uranium ^{235}U ?

Exercice 5

Le Silicium naturel est un mélange de trois isotopes stables ^{28}Si, ^{29}Si et ^{30}Si . L'abondance isotopique naturelle de l'isotope le plus abondant est de 92,23%. La masse molaire atomique du Silicium naturel est de 28,085 $g.mol^{-1}$.

1) Quel est l'isotope du Silicium le plus abondant ?

2) Calculer l'abondance naturelle des deux autres isotopes.

Exercice 6

Le Magnésium (Z = 12) existe sous forme de trois isotopes de nombre de masse 24, 25 et 26.

Les fractions molaires dans le magnésium naturel sont respectivement :

0,101 pour ^{25}Mg et 0,113 pour ^{26}Mg.

a) Déterminer une valeur approchée de la masse molaire atomique du Magnésium naturel.

b) Pourquoi la valeur obtenue n'est-elle qu'approchée ?

SEANCE DE T.D N°2

Exercice 1

Le Strontium peut être caractérisé par la coloration rouge vif qu'il donne à la flamme.
Cette coloration est due à la présence dans son spectre de deux raies visibles à 605 nm et 461 nm. L'une est jaune-orangée et l'autre bleue.

1) Attribuer sa couleur à chacune des raies
2) Calculer l'énergie et la fréquence des photons correspondants.

Exercice 2

Un atome d'hydrogène initialement à l'état fondamental absorbe une quantité d'énergie de 10,2 eV.
A quel niveau se trouve-t-il alors ?
Un atome d'hydrogène initialement au niveau n=3 émet une radiation de longueur d'onde λ = 1027 A°.
A quel niveau se retrouve-t-il ?
Pour passer du niveau d'énergie n=2 au niveau m=4, l'électron d'un atome d'hydrogène absorbe un photon de longueur d'onde λ. Calculer λ.

Exercice 3 :

Les affirmations suivantes sont-elles exactes ou inexactes? Pourquoi ?

a) Si l=1, l'électron est dans une sous couche d.
b) Si n=4 l'électron est dans la couche O.
c) Pour un électron d, m peut être égal à 3.
d) Si l=2, la sous-couche correspondante peut recevoir au plus 6 électrons
e) Le nombre n d'un électron d'une sous-couche f peut être égal à 3.
f) Si deux «édifices atomiques» ont la même configuration électronique, il s'agit forcément du même élément.
g) Si deux «édifices atomiques» ont des configurations électroniques différentes il s'agit forcément de deux éléments différents.

Exercice 4

1) Etablir les configurations électroniques complètes des édifices atomiques suivants :
Na (Z=11) - O (Z=8) - Mg (Z=12) - K^+(Z=19) – N^+(Z=7) – F^- (Z=10)
2) Etablir les configurations électroniques simplifiées des édifices atomiques suivants :
As(Z=33) - Fe(Z=26) - Br(Z=35) - Cs(Z=55)
3) Donner les schémas de Lewis complets (cases quantiques) des édifices atomiques suivants :
O (Z=8) - Mg (Z=12) - Fe(Z=26) -Br(Z=35)
4) Donner les schémas de Lewis simplifiés (points et tirets) des édifices atomiques suivants :
N (Z=7) - P (Z=15) - C(Z=6) -F(Z=9) – B (Z=5)

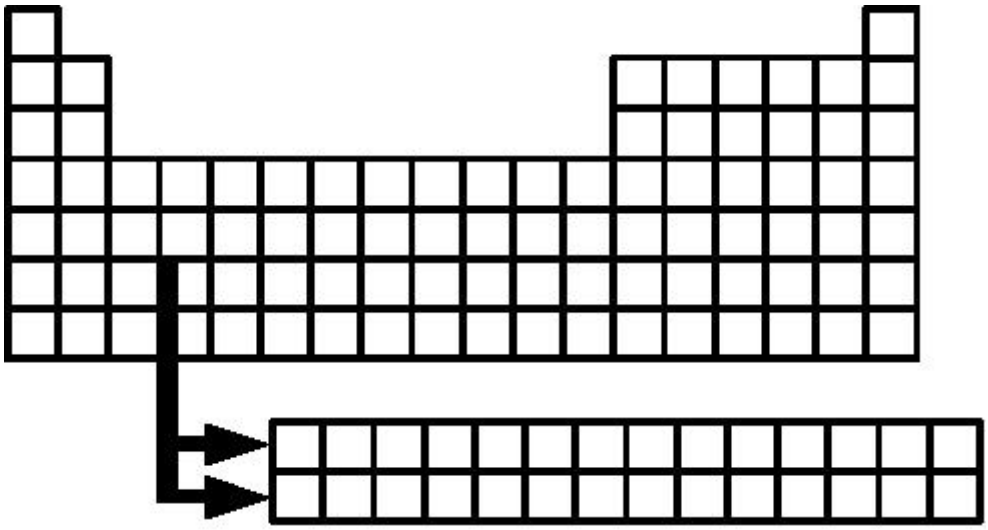
Exercice 5

Un élément appartient à la quatrième période et possède deux et seulement deux électrons «célibataires» (seuls dans une case quantique).

a)Combien de possibilités y a-t-il ? Préciser pour chacune le N° de la colonne et celui de la ligne.
b)On sait de plus que cet élément n'est pas un élément de transition. Combien reste-t-il de possibilités ? Préciser pour chacune le N° de la colonne et celui de la ligne.
c)On sait de plus que cet élément appartient a la famille des chalcogènes. Combien reste-t-il de possibilités ? Préciser pour chacune le N° de la colonne et celui de la ligne.

SEANCE DE T.D N°3

Exercice 1 :



On donne une représentation de la classification périodique
1) Y placer les éléments suivants
Al, Ar, As(33), Ga(31) , H, He, Kr, Mg, Ne, O , Re(75) , Ce(58) , Tl(81) , W(74) , Te(52) , U(92) , Rn
2) Soit l'élément situé en ligne 5 et colonne 16
a) Quel est son numéro atomique
b) Quelle est sa configuration électronique
c) Quel est son schéma de Lewis atomique complet (cases quantiques)
d) Quel est son schéma de Lewis atomique simplifié (tirets et points)
3) Famille des alcalino-terreux : Be, Mg, Ca, Ba, Ra
a) Dans quelle colonne se trouvent les alcalino-terreux ?
b) Quel est leur ion le plus stable ?
c) Quels sont leur numéros atomiques respectifs ?
d) Si on découvre un jour un nouvel élément de cette famille, quel sera son numéro atomique ?

Exercice 2 : Eléments Gallium (Z = 31) et Arsenic (Z = 33)

Règle de Sanderson : un élément est métallique si le nombre d'électrons sur son niveau de n le plus élevé est inférieur ou égal au numéro de sa période.
1) Donner la configuration électronique de ces deux éléments.
2) Représenter leur schéma de Lewis.
3) Pour ces deux éléments donner sa position (Ligne et Colonne) dans la classification périodique.
Mendeleiev dès 1869 prédit l'existence et décrivit à l'avance les propriétés d'un de ces deux éléments qu'il nomma alors « eka-aluminium » car il prévoyait des propriétés similaires à celle de l'Aluminium.
4) Quel est cet élément Ga ou As ? (justifier simplement votre réponse)

Métaux ou non métaux ?

Un de ces élément est un métal qui possède la propriété d'être liquide à température ambiante ce qui permet son utilisation dans les thermomètres. L'autre n'est pas un métal.
5) Rappeler les 2 critères chimiques qui permettent de caractériser les métaux et les non-métaux.
6) La règle dite de Sanderson permet, elle aussi, de déterminer si un élément est métallique ou non. Par utilisation de cette règle dire entre Ga et As qui est métallique et qui ne l'est pas.

Le composé $MgGa_2O_4$ peut émettre dans certaines conditions de la lumière verte s'il est excité par des U.V. Cette propriété fait qu'il est utilisé dans les photocopieurs "Xerox".

7) En supposant que le composé $MgGa_2O_4$ est de nature ionique et que les ions sont les plus stables des éléments concernés
a) déterminer la charge de l'ion stable du magnésium Mg
b) déterminer la charge de l'ion stable de l'oxygène O
c) $MgGa_2O_4$ étant électriquement neutre, en déduire la charge de l'ion du galium Ga présent dans ce composé
d) Votre résultat est-il en accord avec vos réponses aux questions 5 et 6 ?
e) A partir du schéma de Lewis du galium justifier la formation de cet ion.
f) D'après la règle de l'octet, quel est l'ion le plus stable du Galium ?
g) La règle de l'octet est-elle suivie dans ce cas particulier ?
8) Il existe un composé ionique nommé arséniure de gallium de formule GaAs.
Ce composé est très utilisé dans la technologie des lasers car il présente la propriété intéressante de pouvoir convertir l'électricité en lumière cohérente. GaAs est un composé ionique constitué d'un cation et d'un anion.
a) D'après vos réponses aux question 5 et 6, déduire qui est l'anion et qui est le cation.
b) D'après la règle de l'octet, quel est l'ion le plus stable de l'arsenic ?
c) La règle de l'octet est-elle suivie dans ce cas particulier ?
d) A partir du schéma de Lewis de l'arsenic justifier la formation de cet ion.
10) Il est bien connu que l'Arsenic est un poison violent. Le composé appelé couramment Arsenic n'est pas en réalité l'élément Arsenic lui même mais un de ces oxydes l'anhydride arsénieux de formule As_2O_3.
a) En suivant la même démarche qu'à la question 7, déterminer la charge de l'ion de l'arsenic dans ce composé ?
b) D'après la nature (anionique ou cationique) de l'ion trouvé que peut-on conclure de la nature métallique ou non de l'arsenic ?
c) On observe expérimentalement que cet oxyde se dissous dans l'eau en donnant une solution acide. que peut-on conclure de la nature métallique ou non de l'arsenic ?
11) Il existe un autre oxyde de l'Arsenic nommé anhydride arsénique de formule As_2O_5.
a) En suivant la même démarche qu'à la question 7, déterminer la charge de l'ion de l'arsenic dans ce composé ?
b) D'après la nature (anionique ou cationique) de l'ion trouvé que peut-on conclure de la nature métallique ou non de l'arsenic ?
c) On observe expérimentalement que cet oxyde se dissous dans l'eau en donnant une solution acide. que peut-on conclure de la nature métallique ou non de l'arsenic ?
13) L'existence des composés As_2O_3, et As_2O_5 permet-elle de dire si l'Arsenic est un métal ou un non-métal ?
L'Arsenic possède donc en réalité, des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux et on le qualifie souvent de semi-métal. Il donne ainsi trois ions différents.

14) Préciser la nature de ces trois ions et justifier simplement leur formation à partir du schéma de Lewis de l'Arsenic .

Exercice 3 :

Un composé ionique a pour formule A_2B_3
On sait que les éléments A et B sont tous deux des éléments des deuxième ou troisième périodes de la classification. On sait d'autre part que l'élément A est un METAL alors que B est un NON-METAL (ou METALLOÏDE).
Quelles sont les nature possibles pour ce composé ionique ?

Séance de TD N°4

Constantes d'écran de Slater :

1s	0,3										
2s 2p	0,85	0,35									
3s 3p	1	0,85	0,35								
3d	1	1	1	0,35							
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35						
4d	1	1	1	1	1	0,35					
4f	1	1	1	1	1	1	0,35				
5s 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35			
5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35		
5f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35	
6s 6p	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35
	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d	4f	5s 5p	5d	5f	6s 6p

Exercice 1 : Evaluation des énergies d'ionisation successives de l'atome de Béryllium (Z=4).

A-Atome de bérylium

A-1) Etablir la configuration électronique du bérylium

A-2) En utilisant les règles de Slater,calculer la charge nucléaire Z* effective ressentie par un électron de la couche (2s) d'un atome de bérylium.

A-3) En déduire l'énergie orbitalaire d'un électron de la couche (2s) du bérylium.

A-4) En utilisant les règles de Slater,calculer la charge nucléaire Z* effective ressentie par un électron de de la couche (1s) d'un atome de bérylium.

A-5) En déduire l'énergie orbitalaire d'un électron 1s du bérylium.

A-6) A partir des résultats précédants évaluer l'énergie totale des électrons du bérylium.

B) Ion Be^+

B-1) Etablir la configuration électronique de l'ion Be^+

B-2) En utilisant les règles de Slater,calculer la charge nucléaire Z* effective ressentie par un électron de la couche (2s) de l'ion Be^+.

B-3) En déduire l'énergie orbitalaire d'un électron de la couche (2s) de l'ion Be^+

B-4) En utilisant les règles de Slater,calculer la charge nucléaire Z* effective ressentie par un électron de de la couche (1s) de l'ion Be^+.

B-5) En déduire l'énergie orbitalaire d'un électron 1s de l'ion Be^+

B-6) A partir des résultats précédants évaluer l'énergie totale des électrons de l'ion Be^+.

C)- Energie de première ionisation du bérylium : $Be = Be^+ + e^-$

C-1) Comparer vos résultats aux questions A-4) et B-4). Conclusion ?

C-2) Evaluer par différence l'énergie de première ionisation du bérylium

D) Energie de deuxième ionisation : $Be^+ = Be^{2+} + e^-$

En utilisant la même démarche évaluer l'énergie de deuxième ionisation du bérylium

E) Energie de troisième ionisation : $Be^{2+} = Be^{3+} + e^-$

En utilisant la même démarche évaluer l'énergie de troisième ionisation du bérylium

F) Energie de quatrième ionisation : $Be^{3+} = Be^{4+} + e^-$

F-1) En utilisant la même démarche évaluer l'énergie de quatrième ionisation du bérylium

F-2) Montrer qu'on obtient directement ce résultat par application du modèle de Bohr.

G) Comparaison avec les valeurs expérimentales

Numéro	E.I.1	E.I.2	E.I.3	E.I.4	
Valeur	9,28 eV	18,1 eV	155 eV	217 eV	

G-1) On constate que les valeurs des energies successives sont croissantes $EI_1 < EI_2 < EI_3 < EI_4$. Cette évolution est générale. Justifier qualitativement.

G-2) Comparer les valeurs calculées aux valeurs expérimentales. Conclure

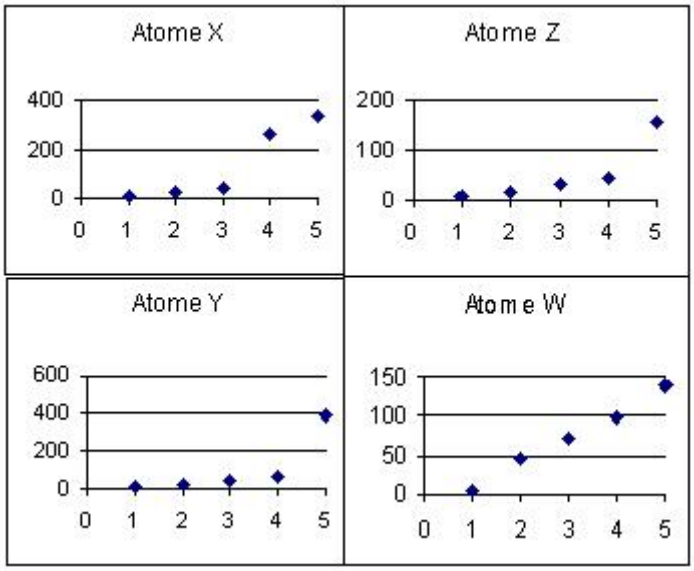
G-3) L'énergie de première ionisation du bérylium est sous estimée par le modèle de Slater. Cela est

du au fait que cette énergie de première ionisation est « anormalement » élevée. Justifiez cela en utilisant les schémas de Lewis de Be et Be^+.

Exercice 2 :

Soit 4 éléments X, Y, Z et W. On sait que ces 4 éléments sont situés dans les 3 premières lignes de la classification périodique.On donne les 5 premières énergies d'ionisation (en eV) de ces quatres éléments.

On donne d'autre part une représentation graphique de la variation de ces énergies d'ionisation.



E.I	Atome X	Atome Y	Atome Z	Atome W
1	8,26	11,2	8,1	5,1
2	25	24,3	16,3	47,3
3	37,8	47,7	33,4	71,6
4	258,1	64,2	44,9	98,9
5	338,5	390,1	156,6	138,4

1) Pour les éléments X,Y et Z on observe une discontinuité dans les représentations graphiques qui se manifeste par un brusque saut. A quoi est du ce phénomène ?
2) Pour X,Y et Z déduire des représentations graphiques leur ion de plus grande stabilité.
3) En déduire dans quelle colonne de la classification sont situés ces trois éléments.
4) Pour l'élément W le saut est moins évident sur la représentation graphique. On peut tout de même l'identifier dans le tableau de valeurs. Après l'avoir identifié, déduire dans quelle colonne est situé W.
5) On peut sans ambiguité identifier cet élément W. De quel élément s'agit-il ?
6) Deux de ces éléments appartiennent à un même groupe de la classification, comment cela se traduit-il sur la représentation graphique ?
7) On peut identifier ces deux éléments en comparant entre elles leurs énergies d'ionisation successives. Comment évolue cette grandeur quand on se déplace sur une colonne de la classification ? Attribuer à ces deux atomes leur symbole et leur nom.
8) Enfin l'attribution certaine d'une ligne est difficile pour un de ces éléments. Lequel ?
9) Proposer pour cet élément les deux possibilités pour son symbole et son nom.
10) Pour lever l'indétermination sur la nature de cet élément calculer une de ses énergies d'ionisation par les approximations hydrogénoïdes de Slater. Identifier cet élément par comparaison avec les valeurs expérimentales.

Exercice 3 :
Le tableau suivant donne : le rayon de covalence et le rayon ionique (en A°) et les énergies de première ionisation (E.I.1) et de deuxième ionisation (E.I.2) en KJ mol^{-1} des 4 premiers alcalins.

	Rayon Covalent (A°)	Rayon Ionique (A°)	E.I 1 (KJ mol^{-1})	E.I 2 (KJ mol^{-1})
Lithium	1,23	0,60	520,3	7298
Sodium	1,54	0,95	495,8	4562
Potassium	2,03	1,33	419	3051
Rubidium	2,16	1,48	403	2632

1) Rappeler l'expression des rayons des orbites permises pour l'électron des atomes hydrogénoïdes obtenue dans le modèle de Bohr.
2) Que devient cette expression dans le modèle de Slater ?
3) A partir de cette expression justifier l'évolution observée du rayon de covalence des alcalins.
4) Justifier le fait que le rayon ionique des alcalins est très inférieur à leur rayon de covalence.
5) Quel lien qualitatif peut-on faire entre le rayon atomique et l'énergie de première ionisation ?
6) Justifier l'évolution observée pour l'énergie de première ionisation des alcalins.
7) Expliquer pourquoi l'énergie de deuxième ionisation d'un atome est forcément plus grande que son énergie de première ionisation.
8) Dans le cas des alcalins on observe que l'énergie de deuxième ionisation est beaucoup plus élevée que l'énergie de première ionisation. Comment peut-on justifier cela ?
9) En utilisant le modèle de Slater calculer les deux premières énergies d'ionisation de l'atome de Potassium et comparer aux valeurs expérimentales.
10) Evaluation des rayons ioniques (méthode de Pauling) :
Dans le Chlorure de Potassium KCl la distance internucléaire K-Cl est de 3,14 A°.
Quel est l'ion stable du potassium K ?
Donner la structure électronique de cet ion
Déterminer son Z* pour un électron de valence.
Quel est l'ion stable du chlore Cl ?
Donner la structure électronique de cet ion
Déterminer son Z* pour un électron de valence.
Pauling a supposé que le rayon ionique pouvait s'exprimer comme pour les atomes neutres par une simple proportionalité entre R et n^2/Z^* soit $R = k\, n^2/Z^*$
La constante de proportionalité k est supposée la même quel que soit le type d'ion
Dans le cas qui nous interresse exprimez Ranion et Rcation.
Exprimez le rapport R = Ranion / Rcation
Dans un solide ionique, Pauling fait l'hypothèse de deux ions sphériques en contact, la distance internucléaire dans le cristal est alors simplement la somme des deux rayons ioniques
d = Ranion + Rcation
A partir des expressions de R et d obtenues en fonction de Rcation et Ranion, évaluer les rayons ioniques de K et de Cl.

Exercice 4 : Les éléments de la colonne 14

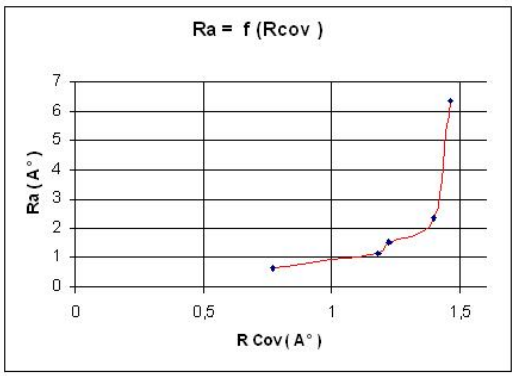
Les éléments de la colonne 14 de la classification périodique sont dans l'ordre de leur numéro atomique croissant : Carbone - Silicium - Germanium - Etain - Plomb
Le tableau suivant résume quelques données sur ces éléments :

Nom	Rayon de covalence (A°)
Carbone	0,77
Silicium	1,18
Germanium	1,22
Etain	1,40
Plomb	1,46

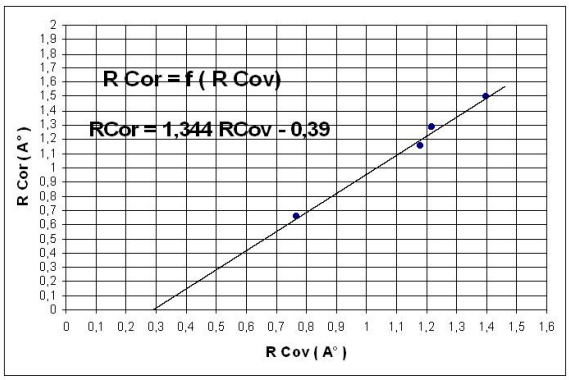
1)Complétez le tableau suivant :

Nom	Symbole	Z	Configuration électronique simplifiée [gaz rare] (couches externes)	Z*
Carbone			[He] $2s^2\ 2p^2$	3,25
Silicium				
Germanium	Ge			
Etain	Sn			5,65
Plomb	Pb			5,65

2) Modèle de Bohr des atomes hydrogénoïdes : (Aucune démonstration n'est demandée)
2-1: Enoncer le postulat de Bohr
2-2: Donner l'expression obtenue pour le rayon d'une orbite de Bohr.
2-3 : Donner l'expression obtenue pour l'énergie de l'électron sur une orbite de Bohr.
2-4 : Que deviennent les deux expressions précédentes dans le cadre du modèle des approximations hydrogénoïdes de Slater.
2-5: Rayons de covalence et rayons atomiques
On évalue le rayon atomique par l'expression $Ra = a_0 * n^2 / Z^*$ (a_0=0,529 A°)
Calculer en utilisant cette expression les rayons atomiques des éléments de la colonne 14.
2-6: Donner la définition du rayon de covalence d'un atome.
On donne la représentation graphique de l'évolution du rayon atomique en fonction du rayon de covalence pour les éléments de la colonne 14.(courbe de gauche)



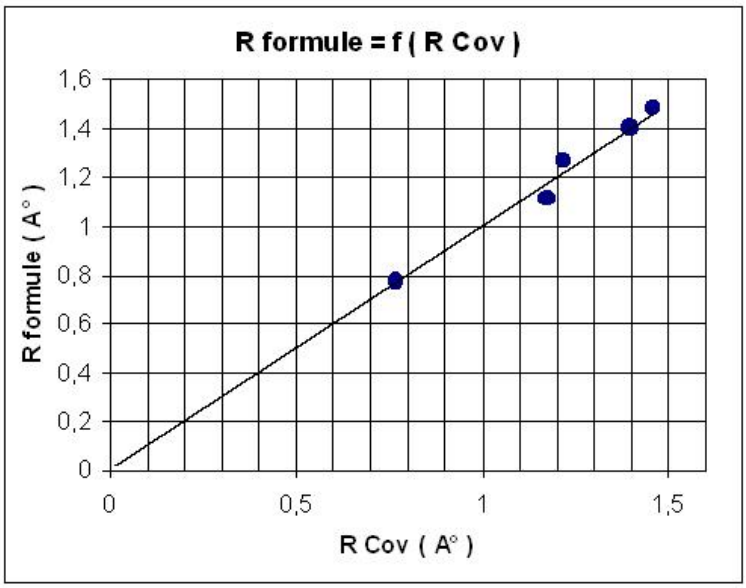
Rayon atomique et Rayon de covalence



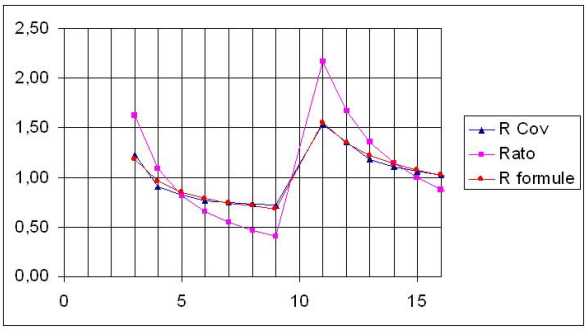
Rayon atomique « corrigé » et Rayon de covalence

2-7: Existe-t-il une relation de proportionnalité entre rayon de covalence et rayon atomique pour les éléments de la colonne 14 ?
2-8: En fait, pour "améliorer" le modèle de Slater on utilise des valeurs "corrigées" de n notées n*.
Pour n = 1, 2 ou 3 on a simplement n* = n, pour n = 4 on prend n* = 3,6 et pour n = 5 on prend n* = 4.
Calculer le rayon atomique corrigé RCor obtenu dans ces conditions pour C, Si, Ge et Sn.
Si on porte ce rayon atomique corrigé en fonction du rayon de covalence on obtient le graphe suivant :

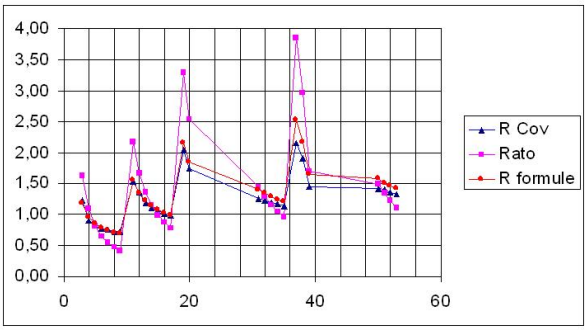
2-10: Le résultat obtenu est-il plus satisfaisant ? Y-a-t-il proportionnalité ?
2-11: Quelle valeur faut-il donner à n* quand n = 6 ?
On peut aussi évaluer le rayon atomique par la formule empirique vue en cours :
$R = 0{,}215\ n^{*2}/Z^* + 0{,}148\ n^* + 0{,}225$
2-12 : En utilisant cette formule calculer les rayons des atomes de la colonne 14
Si on porte ce rayon atomique corrigé en fonction du rayon de covalence on obtient le graphe suivant :



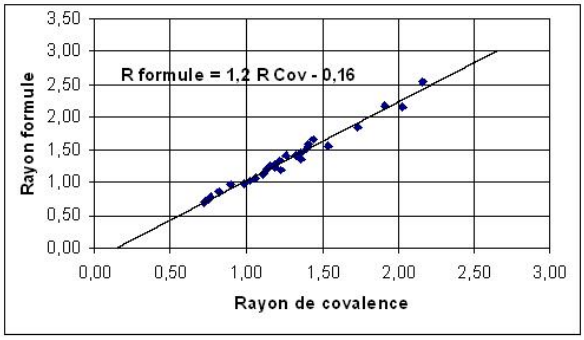
2-13) Le résultat obtenu est-il plus satisfaisant ? Y-a-t-il proportionnalité ?
3) Généralisation
On peut généraliser ce type de calculs aux autres éléments des blocs s et p



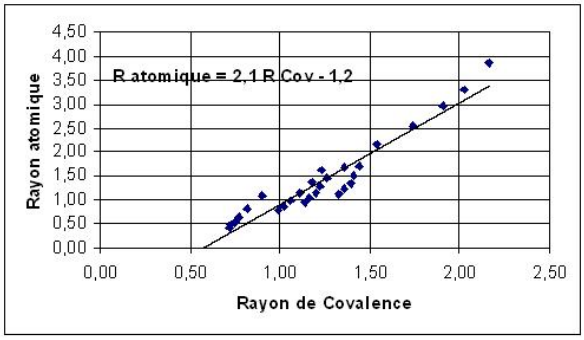
Rayons atomiques en fonction de Z – Lignes 2 et 3



Rayons atomiques en fonction de Z – Lignes 2 à 5



Rayon « formule » et rayon de covalence



Rayon atomique et rayon de covalence

3-1) Commentez l'évolution du rayon des atomes en fonction du numéro atomique
3-2) La formule empirique vous semble-t-elle une approximation raisonable pour estimer le rayon de covalence des atomes des blocs s et p ?

En général la simple comparaison de n^2/Z^* est suffisante pour classer les atomes par ordre de taille.
Il est donc interressant de prévoir la variation de Z*.

3-3) Variation de Z*

H 1							He 1,7
Li 1,3	Be 1,95	B 2,6	C 3,25	N 3,9	O 4,55	F 5,2	Ne 5,85
Na 2,2	Mg 2,85	Al 3,5	Si 4,15	P 4,8	S 5,45	Cl 6,1	Ar 6,75
K 2,2	Ca 2,85	Ga 5	Ge 5,65	As 6,3	Se 6,95	Br 7,6	Kr 8,25
Rb 2,2	Sr 2,85	In 5	Sn 5,65	Sb 6,3	Te 6,95	I 7,6	Xe 8,25

Le tableau précédant donne les valeurs de Z* pour les éléments des blocs s et p
a) Commentez l'évolution de Z* sur une ligne puis sur une colonne.
b) Pour les lignes 2 et 3, le Z* d'un élément est égal à celui de l'élément précédant augmenté d'une quantité constante. Quelle est cette quantité ? Justifiez cette variation simple.
c) Cette règle fonctionne-t-elle pour les lignes 4 et 5. Justifiez.
3-4) Variation du rayon atomique
A partir de la variation de Z*, prévoir la variation du rayon atomique si on se déplace :
a) sur une ligne de la classification
b) sur une colonne de la classification.
3-5) Application pratique :
Par comparaison des n^2/Z^*, classer les entités suivantes par ordre de taille croissante :
Li - Na^+ - O - F - F^- - Mg - Mg^{2+} - C - N^{3-} - S -S^{2-}- Be - Si
Comparer le classement obtenu à la réalité (on prendra les rayons ioniques et les rayons de covalence du cours). Recommencez le classement en séparant atomes neutres et ions. Conclusions ?
3-5) Commentez la variation de taille des ions par rapport aux atomes neutres.
3-6) La connaissance du sens de variation du rayon atomique permet de prévoir les variations d'autres grandeurs atomiques : Energie d'ionisation, electroaffinité et électronégativité. Pour ces trois grandeurs dire comment elles varient quand on se déplace dans la classification
a) le long d'une ligne
b) le long d'une colonne
3-7) Quelle est la relation entre électronégativité de Alred et Rochow et rayon de covalence ?

<u>Exercice 5</u> : On donne pour les éléments des 1° et 2° groupes A à F les valeurs de EI1 et EI2 en eV. Le but est d'identifier chacun de ces éléments, sachant qu'ils appartiennent aussi aux quatre premières lignes :

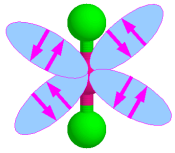
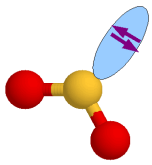
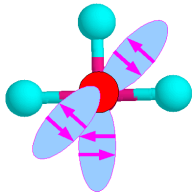
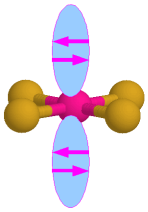
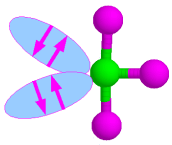
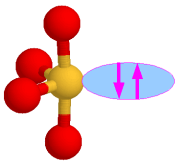
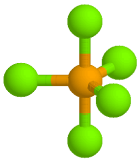
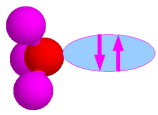
Elément	E.I.1 (eV)	E.I.2 (eV)
A	4,3	31,8
B	9,3	18,2
C	6,1	11,9
D	5,1	47,3
E	5,4	75,6
F	7,6	15,0

1) Quelles sont les natures possibles pour A,B,C,D,E et F
2) Pour chaque élément A,B,C,D,E et F calculer le rapport EI2/EI1
3) On met ainsi en évidence deux groupes d'éléments. Lesquels ?
4) Justifier simplement comment évoluent les énergies de première ionisation
a) Quand on se déplace sur une ligne de la classification.
b) Quand on se déplace sur une colonne de la classification.
5) Ces évolutions seront-elles similaires pour les autres ionisation ?
6) A partir des considérations précédentes identifiez A,B,C,D,E et F.

Séance de TD N°5

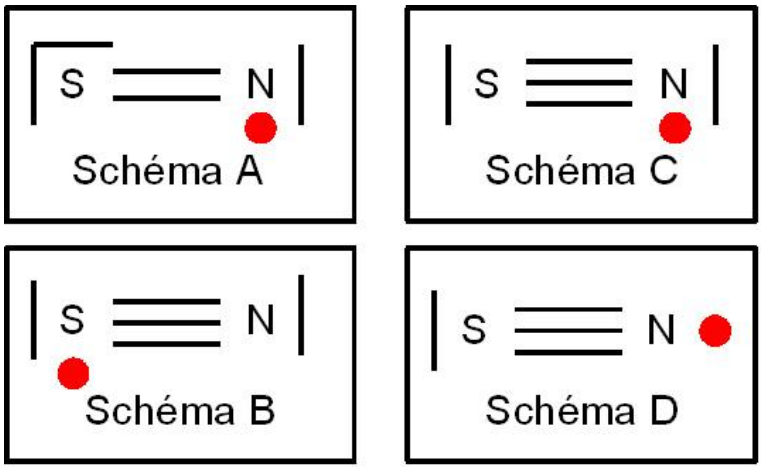
L'atome dont le symbole est souligné est l'atome central
Les rayons de covalence des atomes seront évalués par la formule
R (A°) = 0,215 (n*2/Z*) + 0,148 n* + 0,225
(avec n*=n pour n=1 ou n=2 ; n*=3.6 pour n=4 et n*=4 pour n=5
Pour H on prendra RH = 0,346 A°
Les longueurs de liaisons (en A°) seront évaluées par la formule dA-B = 1,11 dCalc - 0,203
dCalc = somme des rayons de covalence en A°
ou plus simplement, sans passer par l'intermédiaire des rayons de covalence
L (A°) = 0,239 Σ (n^{*2}/Z^*) + 0,164 Σ n* + 0,297
Liaison double = 86 % de la simple - Liaison triple = 78% de la simple

<u>Exercice 1</u> :
1) Pour les molécules ou ions suivants :
BF_3 ; COF_2 ; SO_3^{2-} ; $POCl_3$; ClO_3^- ; PF_5 ; SF_4 , SF_5^- ; ClF_3 ; ICl_4^- BrF_5 , I_3^-
a) Proposer une structure de Lewis.
b) Par application de la Méthode V.S.E.P.R déterminer la géométrie.
2) Atribuer son type moléculaire à chacune des représentations spatiales suivantes.

 **A**	 **B**	 **C**
 **D**	 **E**	 **F**
 **G**	**H**	 **I**

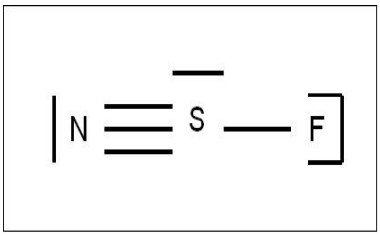
Exercice 2 :

1) Voici quatre schémas de Lewis pour la molécule neutre SN. Seuls deux sont exacts. Lesquels ?

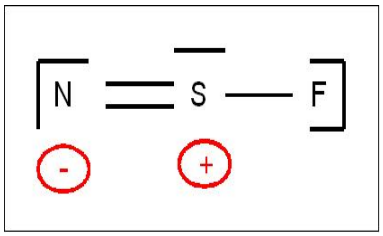


2) Les schémas de Lewis suivants représentent la molécule constituée par un atome d'azote, un atome de fluor et un atome de soufre, soit la formule brute NFS.(l'ordre des atomes est l'ordre alphabétique) Parmi les cinq propositions faites une seule est IMPOSSIBLE. Laquelle ?

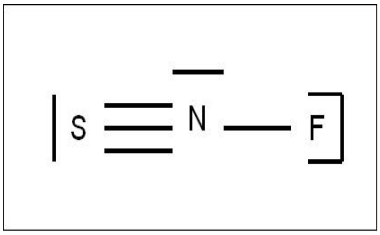
Réponse A :



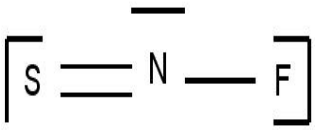
Réponse B :



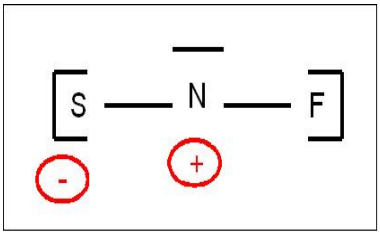
Réponse C :



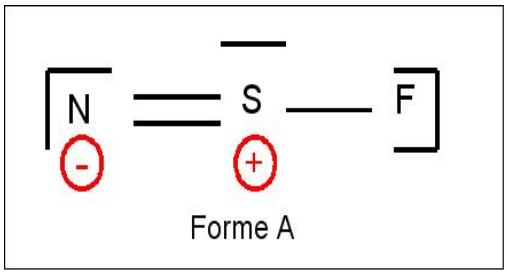
Réponse D :

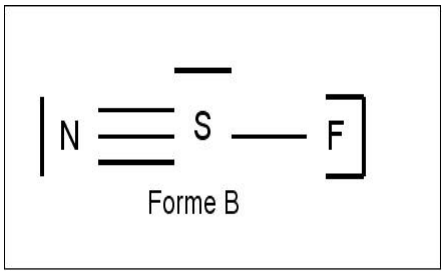


Réponse E :



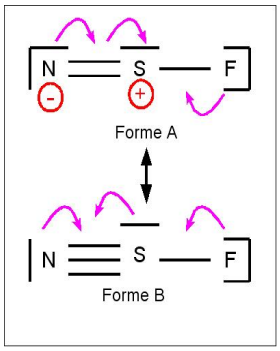
Molécule NSF : On s'intéresse maintenant aux deux structures A et B dont les schémas de Lewis sont donnés ci dessous.



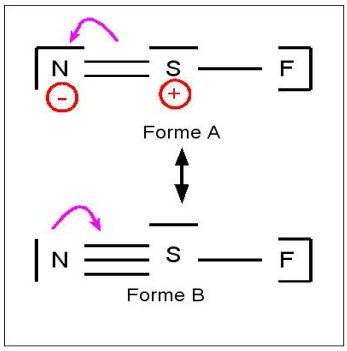


1) Pour chacune des affirmations dire si elle est vraie ou fausse
affirmation A : A et B sont deux composés différents en état d'équilibre chimique.
affirmation B : A et B ne sont que des représentations symboliques «sur le papier» sans aucune réalité physique.
affirmation C : Dans la forme B les trois atomes obéissent à la règle de l'octet.
affirmation D : La forme A a une géométrie du type AXE_2 autour de l'atome central.
affirmation E : La forme B a une géométrie du type AX_2E_2.autour de l'atome central.
affirmation F : A et B ont toutes deux une géométrie de type AX_2E.autour de l'atome central.
4) Les schémas suivants représentent symboliquement le passage d'une forme à l'autre par déplacements de doublets électroniques.Un seul est correct. Lequel ?

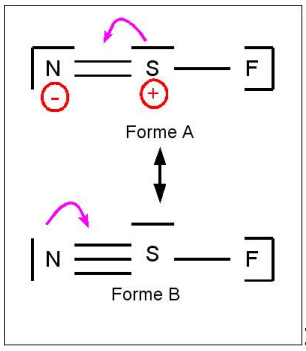
:



Réponse A

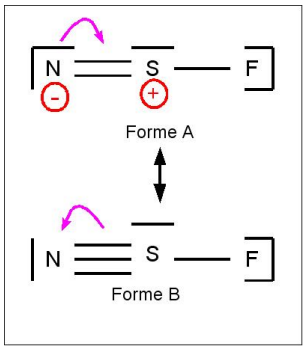


Réponse B



:

Réponse C



Réponse D

5) Les schémas suivants représentent symboliquement la formation de la molécule à partir des schémas de Lewis atomiques.
Un seul correspond à la forme A. Lequel ?
Deux correspondent à la forme B. Lesquels ?
Un correspond à une molécule différente de A et B. Lequel ? Donner le schéma de cette molécule.

Schéma A :

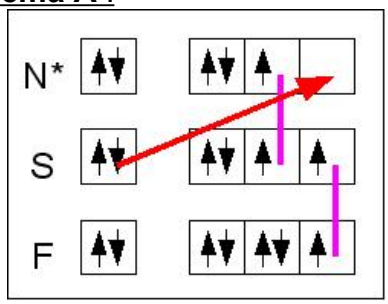


Schéma B :

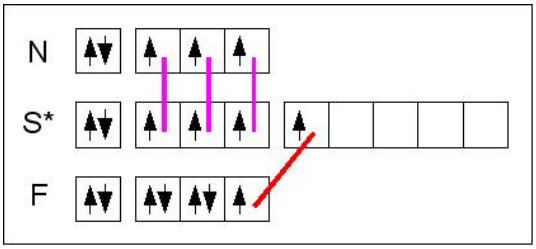
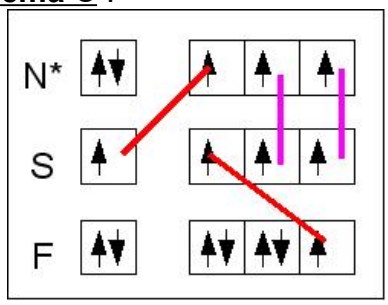
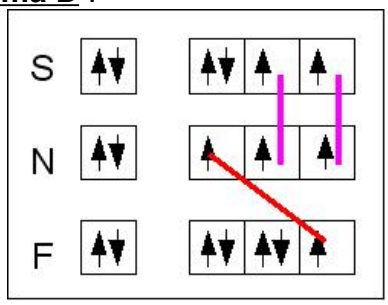


Schéma C :



Shéma D :



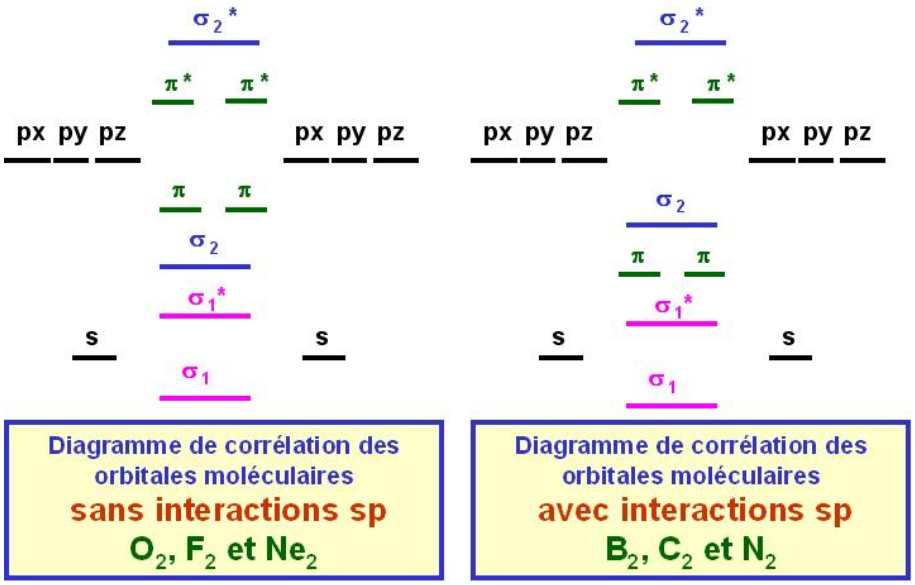
<u>Exercice 3</u> : Estimation des longueurs de liaisons
1) Calculer le Z* des atomes d'azote et d'oxygène (facultatif)
2) Evaluer leurs rayons de covalence par la formule empirique (facultatif)

	Z*	R estimé (A°)
N	3,9	0,742
O	4,55	0,710

3) A partir des rayons de covalence estimer la longueur des liaisons simples N-N, O-O, et N-O
4) Vérifier les résultats par la formule $L\ (A°) = 0{,}239\ \Sigma\ (n^{*2}/Z^*) + 0{,}164\ \Sigma\ n^* + 0{,}297$
Les résultats à trouver sont donnés dans le tableau suivant.
On admetra un intervalle moyen d'erreur de 3 %. Les valeurs sont donc à plus ou moins 0,04 A° près.

liaison	simple	double	triple
N-N	1,44	1,24	1,12
O-O	1,37	1,18	1,07
N-O	1,41	1,21	1,10

On rappelle ci dessous les schémas de corrélations des orbitales dans la méthode C.L.O.A-O.M.
Les orbitales moléculaires anti liantes sont signalées par une « étoile » * en exposant.
On rappelle que l'indice de liaison se calcule par nl =1/2 (n – n*) avec n = nombre d'électrons liants et n* = nombre d'électrons anti-liants.



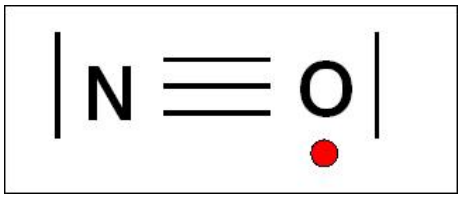
<u>Exercice 3</u> : Molécule N_2
La valeur expérimentale pour la longueur de liaison NN de cette molécule est de 1,098 A°.
Expérimentalement on constate que cette molécule est diamagnétique.
1) Donner le schéma de Lewis de cette molécule
2) Ce modèle rend-il compte de la longueur de liaison observée expérimentalement ?
3) Ce modèle rend-il compte du magnétisme observé expérimentalement ?
4) Décrire cette molécule dans le modèle quantique (C.L.O.A-O.M) avec intéractions sp
5) Calculer son indice de liaison dans ce modèle.
6) Ce modèle rend-il compte de la longueur de liaison observée expérimentalement ?

7) Ce modèle rend-il compte du magnétisme observé expérimentalement ?
8) Prévoir comment variera la longueur de la liaison
a) par ajout d'un électron pour donner N_2^-
b) par arrachage d'un électron pour donner N_2^+

<u>Exercice 2</u> : Molécule O_2
La valeur expérimentale pour la longueur de liaison OO de cette molécule est de 1,207 A°.
Expérimentalement on constate que cette molécule est paramagnétique.
1) Donner le schéma de Lewis de cette molécule.
2) Ce modèle rend-il compte de la longueur de liaison observée expérimentalement ?
3) Ce modèle rend-il compte du magnétisme observé expérimentalement ?
4) Décrire cette molécule dans le modèle quantique (C.L.O.A-O.M) sans intéractions sp
5) Calculer son indice de liaison dans ce modèle.
6) Ce modèle rend-il compte de la longueur de liaison observée expérimentalement ?
7) Ce modèle rend-il compte du magnétisme observé expérimentalement ?
8) Prévoir comment variera la longueur de la liaison
a) par ajout d'un électron pour donner O_2^-
b) par arrachage d'un électron pour donner O_2^+

<u>Exercice 3</u> : Radical NO

La valeur expérimentale pour la longueur de liaison NO de cette molécule est de 1,151 A°.
Expérimentalement on constate que cette molécule est paramagnétique.
1) Description dans le modèle de Lewis :
a) Donner le schéma de Lewis de cette molécule.
On n'écrira qu'une forme mésomère pour laquelle aucun des atomes ne porte de charge formelle.
b) Cette forme rend-elle compte de la longueur de liaison observée expérimentalement ?
c) Pour justifier le raccourcissement de la liaison N-O un étudiant propose le schéma de Lewis suivant



Pourquoi cette forme est-elle en fait impossible et ne peut donc être prise en considération pour expliquer le raccourcissement observé ?
d) Ce modèle rend-il compte du magnétisme observé expérimentalement ?
2) Décrire cette molécule dans le modèle quantique (C.L.O.A-O.M) avec intéractions sp
3) Calculer son indice de liaison dans ce modèle.
5) Evaluer la longueur de liaison NO pour cette molécule décrite par ce modèle.
6) Ce modèle rend-il compte de la longueur de liaison observée expérimentalement ?
7 Prévoir comment variera la longueur de la liaison
a) par ajout d'un électron pour donner NO^-
b) par arrachage d'un électron pour donner NO^+
8) Ce modèle rend-il compte du magnétisme observé expérimentalement ?

<u>Exercice 4</u> : Molécule NO_2
La molécule de dioxyde d'azote NO_2 est un radical et possède donc un électron " célibataire "
1) Décrire cette molécule en utilisant le modèle de Lewis
On écrira deux schémas de Lewis différents où l'électron "célibataire" sera attribué :
a) à l'atome d'azote (structure A)
b) à l'atome d'oxygène (structure B)
c) Pour cette structure B écrire les deux formes mésomères équivalentes.
2) Montrer que la géométrie de la structure B est facilement prévisible par la méthode V.S.E.P.R, prévoir la valeur de l'angle O-N-O dans cette structure ?
3) Cette molécule peut donner facilement un anion NO_2^- et un cation $NO_2^{+\cdot}$
a) Quelles sont les structures de Lewis de ces deux ions ?
b) Expérimentalement on trouve des angles O - N - O de 180° pour l'un et 115° pour l'autre. Attribuer à chaque ion son angle de liaison.et justifier les écarts éventuels aux valeurs prévues par la théorie V.S.E.P.R.
4) Expérimentalement on a pu montrer que l'angle O-N-O était de 134° pour la molécule NO_2.
Montrer à partir de cette valeur expérimentale de l'angle de liaison que seule la structure de Lewis A de la molécule NO_2 peut correspondre à la molécule réelle.
5) La valeur expérimentale pour la longueur de liaison NO de cette molécule est de 1,193 A°.
Montrer que cette valeur expérimentale n'est elle aussi compatible qu'avec la structure de Lewis A
5) La molécule NO_2 se dimérise en N_2O_4 selon la réaction $2\ NO_2(g) = N_2O_4(g)$. Justifier la formation du dimère N_2O_4 et donner sa structure de Lewis.

<u>Exercice 5</u> : Molécule N_2O (gaz hilarant !)
L'azote est l'atome central. Cette molécule est linéaire. Les valeurs expérimentales sont les suivantes pour les longueurs des liaisons : NN : 1,128 A° et NO : 1,184 A°.
1) Décrire cette molécule dans le modèle de Lewis.
a) On écrira deux formes mésomères différentes.
b) On symbolisera le passage d'une forme à l'autre par déplacement électronique.
c) En supposant que les deux formes mésomères ont un poids statistique identique (en raison des électronégativité proches de N et O) on écrira une représentation symbolique de l'hybride de résonance.
d) On vérifiera qu'aucune des deux formes mésomères à elle seule ne peut justifier les longueurs expérimentales des liaisons NN et NO.
e) On vérifiera qu'en revanche l'hybride de résonance est compatible avec ces longueurs expérimentales.

<u>Exercice 6</u> : Molécule d'ozone O_3
Les données expérimentales pour cette molécule sont les suivantes :
- les deux liaisons OO sont identiques et mesurent 1,272 A°
- l'angle OOO est de 117,5 °
1) Décrire cette molécule dans le modèle de Lewis.
a) On écrira deux formes mésomères différentes.
b) On symbolisera le passage d'une forme à l'autre par déplacement électronique.
c) On écrira une représentation symbolique de l'hybride de résonance.
d) On vérifiera qu'aucune des deux formes mésomères à elle seule ne peut justifier les longueurs expérimentales des liaisons OO.
e) On vérifiera qu'en revanche l'hybride de résonance est compatible avec ces longueurs expérimentales.
f) On verifiera que l'angle prévu par la méthode de Gillespie est bien compatible avec l'angle observé expérimentalement.

<u>Exercice 7</u> : Molécule de triazote N_3
Les données expérimentales pour cette molécule sont les suivantes :
- les deux liaisons NN sont identiques et mesurent 1,181 A°
- La molécule est linéaire et paramagnétique.
1) Décrire cette molécule dans le modèle de Lewis.
a) On écrira deux couples de deux formes mésomères différentes.

b) On symbolisera le passage d'une forme à l'autre par déplacement électronique.
c) On écrira une représentation symbolique de l'hybride de résonance.
d) On vérifiera qu'aucune des quatre formes mésomères à elle seule ne peut justifier les longueurs expérimentales des liaisons NN.
e) On vérifiera qu'en revanche l'hybride de résonance est compatible avec ces longueurs expérimentales.
f) On verifiera que l'angle prévu par la méthode de Gillespie est bien compatible avec l'angle observé expérimentalement.
g) N_3 peut fixer un électron pour donner N_3^-. Par analogie avec N_3 montrer qu'il est facile d'établir le schéma de Lewis de cet ion moléculaire.

Séance de TD N°6

Electronégativité de PAULING de quelques éléments

H 2,2						
Li 0,97	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
Na 0,93	Mg 1,23	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
K 0,91	Ca 1,32	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96
Rb 0,89	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05		I 2,66

Molécule	H_2	F_2	Cl_2	HF	HCl	HBr	HI
Energie de dissociation ($kJ.mol^{-1}$)	435	155	242	566	431		
Moment dipolaire (D) 1 D = 0,333 10^{-29} C.m				1,83	1,11	0,83	0,45
Longueur de liaison (A°)				0,917	1,275	1,415	1,609

<u>Exercice 1</u> **:**
1) Déterminer les électronégativités selon Pauling des atomes F et Cl. On prendra X = 2,2 pour H comme référence.
2)Comparer aux valeurs tabulées.
3) Calculer les pourcentages ioniques des liaisons HF, HCl, HBr et HI
a) En utilisant longueur et moments dipolaires des liaisons
b) En utilisant la formule empirique de Haney-Smith : %Ionique = 16 IDX I+ 3,5 IDXI2
c) Comparer les deux méthodes.

Exercice 2 :
La molécule SO_2 a une géométrie en V ; l'angle des deux liaisons S-O est de 119°.
Son moment dipolaire mesuré est de 1,633 D.
La longueur de liaison expérimentale pour les deux liaisons SO est de 1,431 A°
1) Donner la structure de Lewis de cette molécule.
2) Evaluer la longueur de liaison par la formule empirique. $D_{AB} = 1,11(R_A + R_B) - 0,203$.
On donne les rayons estimés de O et S : $R_O = 0,'710$ A° et $R_S = 1,024$ A°
2) Comparer à la valeur expérimentale. Conclusion ?
3) A partir du moment dipolaire global de la molécule SO_2, calculer le moment dipolaire partiel d'une liaison SO.
4) Calculer les charges partielles portées par chaque atome dans cette liaison.
4) Calculer le pourcentage d'ionicité de cette liaison.
Les liaisons SO étant très polaires, il est normal que la formule de calcul des longueurs de liaisons ne fonctionne pas très bien.
Il existe une autre formule empirique qui s'appliquent en cas de trop grands écarts d'électronégativité.
Cette formule vue en cours est la suivante :
$d_{AB} = R_A + R_B – 9 \mid X_A – X_B \mid$
L'unité de longueur est le picomètre (1 p.m = 10^{-12} m), on utilise l'échelle de Pauling pour l'électronégativité.
5) Recalculer la longueur de liaison avec cette formule et comparer à la longueur expérimentale.
6) Si vous voulez vous pourrez vérifier que cette correction est inutile pour les liaisons NO en recalculant celle-ci avec cette formule et en comparant a celle obtenue précédemment.(facultatif)

Exercice 3 :
Sachant que le moment dipolaire partiel moyen de liaison μN-O est de 0,15 D :
a) évaluer le moment dipolaire global de l'ion NO_3^-
b) évaluer le moment dipolaire global de la molécule NO_2 (α = 134°).
c) évaluer le moment dipolaire global de l'ion NO_2^+
d) évaluer le moment dipolaire global de l'ion NO_2^-

Exercice 4 : Le moment dipolaire du mono-sulfure de carbone CS est de 1,958 D et la longueur de liaison expérimentale est de 1,535 A°.
On donne R_C= 0,786 A° et R_S = 1,024 A°
1) Vérifier par le calcul la longueur de liaison expérimentale
a) par la formule $d_{AB} = 1,11(R_A + R_B) - 0,203$.
b) par la formule $d_{AB} = R_A + R_B – 9 \mid X_A – X_B \mid$
c) Calculer la charge partielle portée par chaque atome.
d) Calculer le caractère ionique partiel de la liaison C- S .

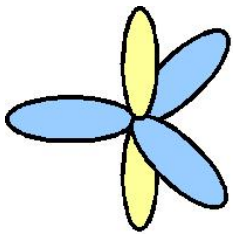
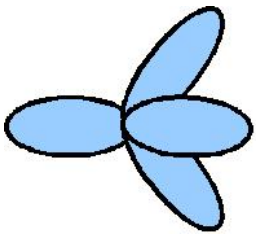
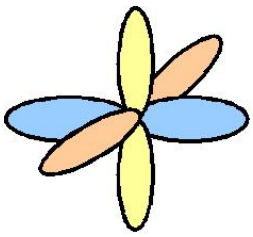
Exercice 5 : Quel moment dipolaire peut on attribuer au chloroforme $CHCl_3$ sachant que les moments partiels de liaisons sont μCH = 0,4 D et μCCl = 1,5 D

Exercice 6 : On donne les masses molaires et les points d'ébullition des composés hydrogénés des éléments de la colonne 15 de la classification périodique : NH_3, PH_3, AsH_3 et SbH_3

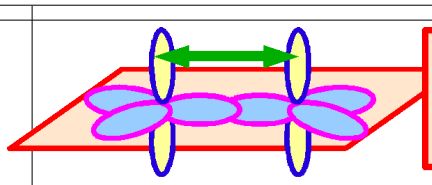
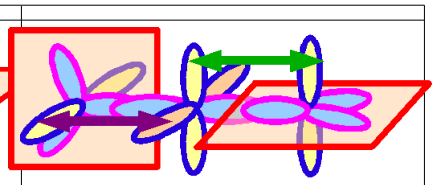
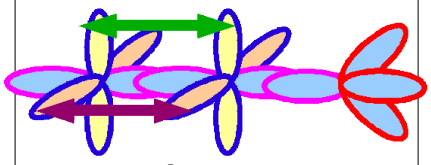
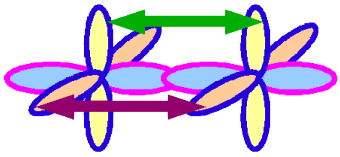
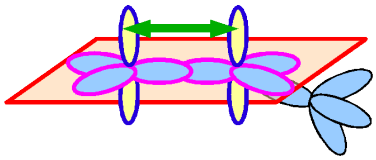
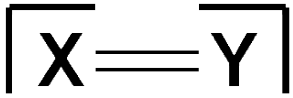
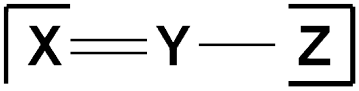
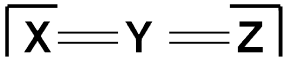
	M (g mol^{-1})	Teb (°C)
NH_3	17	-33
PH_3	34	-87
AsH_3	78	-55
SbH_3	181	-17

Montrer que l'un des composés possède un point d'ébullition " anormal ". Lequel ? Evaluer le point d'ébullition que devrait avoir " normalement " ce composé.

<u>Exercice 7</u> : Les trois représentations symboliques A, B et C correspondent a divers états d'hybridation de l'atome central, sp, sp^2 et sp^3.
1) Attribuer son type d'hybridation à chaque représentation

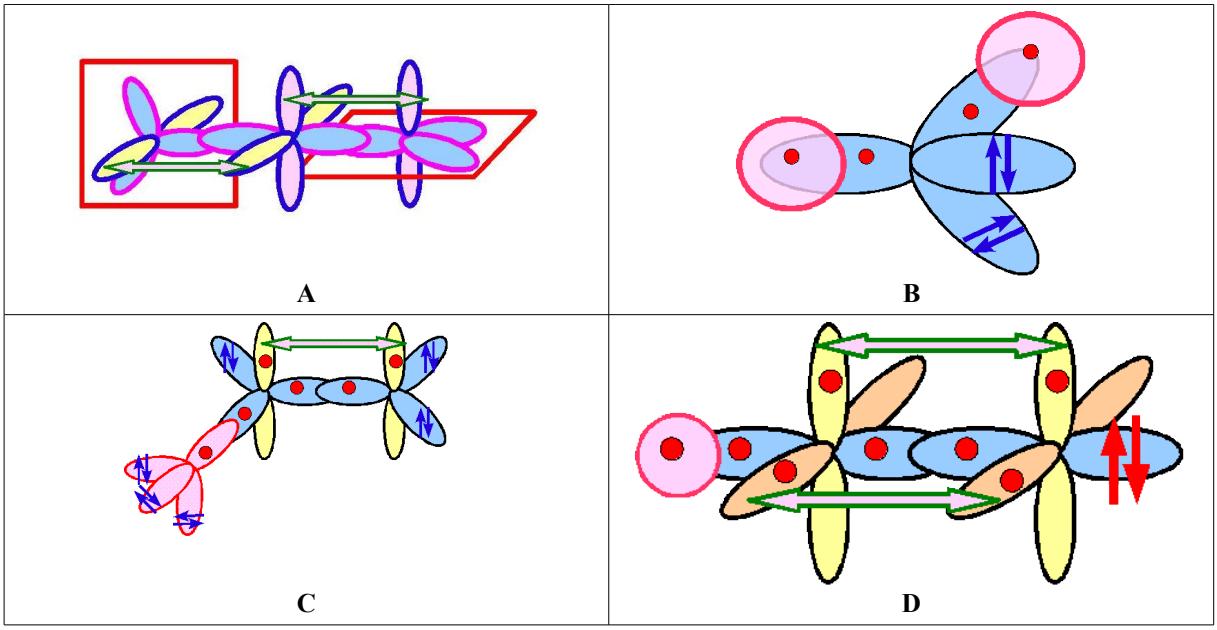
 **Hybridation A**	 **Hybridation B**	 **Hybridation C**

Exercice 6 :
Le tableau suivant contient
5 schémas de Lewis
5 représentations symboliques de la formation des liaisons
5 états d'hybridation des atomes XYZ.

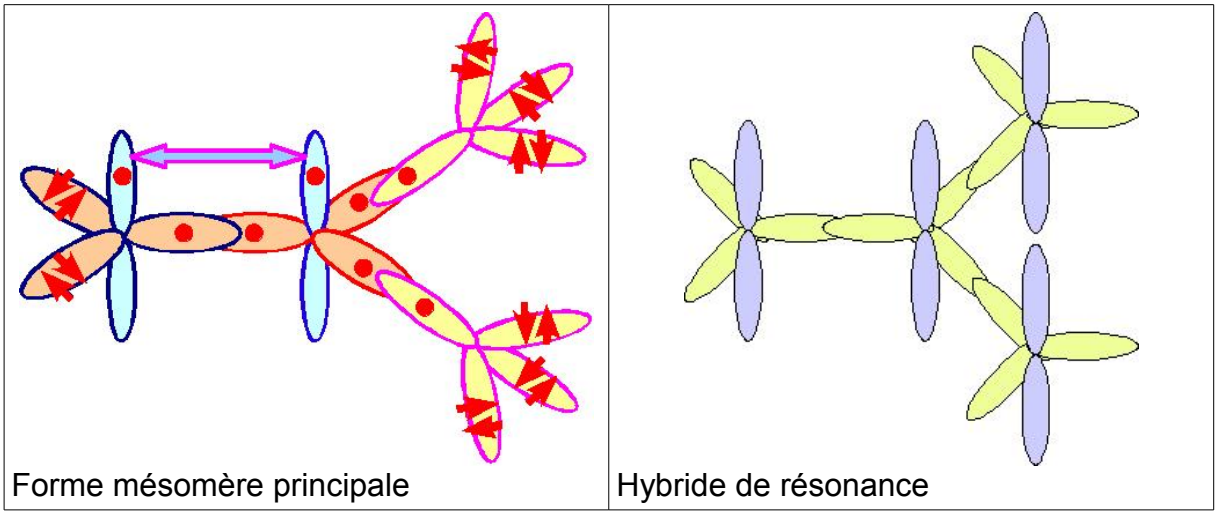
I : Représentations symboliques	 **Représentation 1**	 **Représentation 2**
 **Représentation 3**	 **Représentation 4**	 **Représentation 5**
II : Schémas de Lewis	 **Forme 1**	 **Forme 2**
Forme 3	**Forme 4**	 **Forme 5**
III : Types d'hybridations	**Hybridation 1 : sp – sp - sp^3**	**Hybridation 2 : sp^2 – sp - sp^3**
Hybridation 3 : sp^2 – sp - sp^2	**Hybridation 4 : sp^2 - sp^2**	**Hybridation 5 : sp - sp**

1) Associer schéma de Lewis, états d'hybridation et représentation symbolique..
2) Placer les électrons dans les diverses orbitales.

3) Pour les molécules : HCN, NO_2^+, FNO et H_2O attribuer une des représentation symbolique ci dessous



4) Le schéma suivant est une représentation symbolique de la formation des liaisons dans un ion moléculaire pour sa forme mésomère de plus haut poids statistique. (schéma de gauche)
a) De quel ion moléculaire s'agit-il ? $\underline{O}H_3^+$ - $\underline{C}O_3^{2-}$ - $\underline{P}O_3^{3-}$ - $\underline{Cl}O_3^-$ - $\underline{S}O_3^{2-}$



En fait ce schéma n'est pas satisfaisant car les trois atomes latéraux n'y jouent pas le même rôle. Puisqu'il s'agit d'atome de même nature ils devraient être parfaitement identiques.
b) Ecrire les trois formes mésomères possibles pour cet ion.
c) En déduire la structure de l'hybride de résonance représentatif de la molécule réelle.
Le schéma de droite représente cet hybride de résonance
d) Quel est l'état d'hybridation des divers atomes ?
e) Ajouter les électrons sur ce schéma et expliquer la formation des liaisons π.
f) Montrer que cela justifie simplement le fait que les liaisons soient toutes identiques et intermédiaires entre liaisons simples et liaisons doubles.