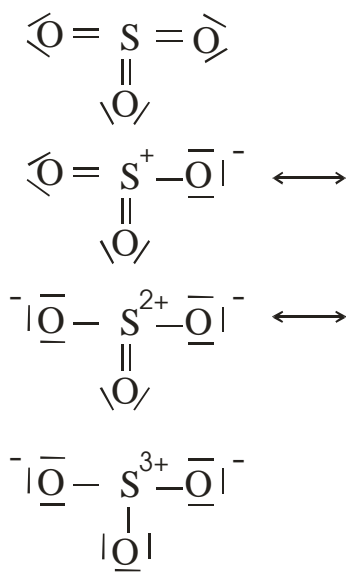


## CHIM103B – DS2 – Le soufre et le mercure

### I) (/7) Architecture moléculaire et liaison chimique

1) Etablir la représentation de Lewis du trioxyde de soufre  $\text{SO}_3$ . Ecrire toutes les formes mésomères de cette molécule et préciser la (les) plus contributive(s) à la description de la structure réelle (justifier).

S et O, 6 électrons de valence soit 24 électrons donc 12 doublets.



8 formes mésomères (1, 3, 3 et 1 respectivement).

La plus contributive à la description de la structure réelle est la première ; pas de charge formelle.

2) Donner la configuration électronique du mercure ( $Z=80$ ).

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2, 4f^{14}, 5d^{10}$ .

3) Déterminer la géométrie de la molécule  $\text{HgF}_2$  et de l'ion  $\text{HgCl}_4^{2-}$  (formule  $\text{AX}_n\text{E}_m$  et schéma).

$\text{HgF}_2$  : 4 e<sup>-</sup>, 2 D, 2 liaisons simples Hg-F, 2 DL, 0 DNL,  $\text{AX}_2$ , molécule linéaire.

$\text{HgCl}_4^{2-}$  : 8 e<sup>-</sup>, 4 D, 4 liaisons simples Hg-Cl, 4 DL, 0 DNL,  $\text{AX}_4$ , molécule tétraédrique.

4) Déterminer la géométrie de la molécule  $\text{SOF}_4$  (formule  $\text{AX}_n\text{E}_m$  et schéma). Préciser les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale.

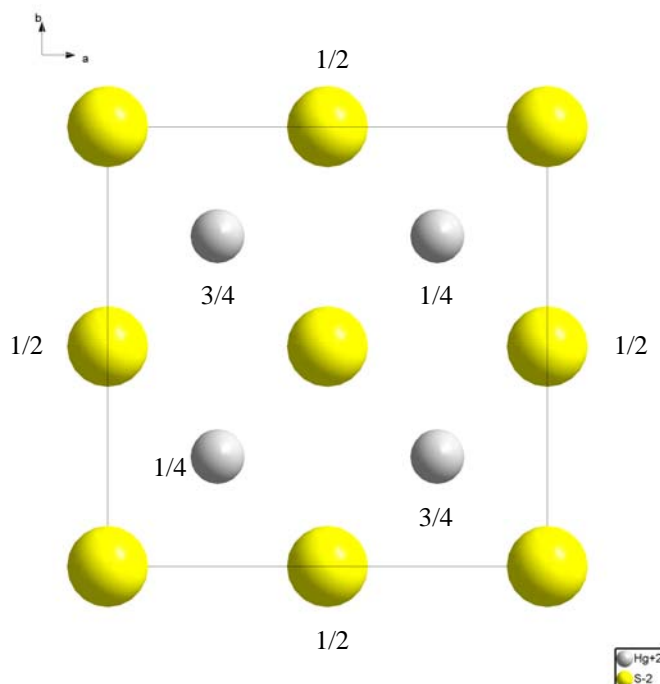
$\text{SOF}_4$  : 12 e<sup>-</sup>, 6 D, 4 liaisons simples S-F, 1 liaison double S-O, 6 DL, 0 DNL,  $\text{AX}_5$ , bipyramide à base triangulaire. La double liaison est plus répulsive que les liaisons simples. Elle est donc dans le plan de la base triangulaire et elle repousse les liaisons simples S-F. L'angle  $F_{\text{ax}}\text{-S-F}_{\text{ax}}$  est donc inférieur à  $180^\circ$  ( $164,6^\circ$ ) et l'angle  $F_{\text{eq}}\text{-S-F}_{\text{eq}}$  est donc inférieur à  $120^\circ$  ( $112,8^\circ$ ).

### II) (/13) L'état solide périodique

1) La forme  $\beta$  de  $\text{HgS}$  cristallise selon le type  $\text{ZnS}$  blende. Le paramètre de maille est égal à  $5,8514 \text{ \AA}$ .

a) Donner les coordonnées réduites des ions dans cette structure (on placera l'anion à l'origine) et représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

$\text{S}^{2-}$  : 0, 0, 0 ;  $1/2, 1/2, 0$  ; 0,  $1/2, 1/2$  ;  $1/2, 0, 1/2$  ;  $\text{Hg}^{2+}$  :  $1/4, 1/4, 1/4$  ;  $3/4, 3/4, 1/4$  ;  $1/4, 3/4, 3/4$  ;  $3/4, 1/4, 3/4$ .



b) Quelle est la nature des sites cristallographiques occupés par les cations ? Ces sites sont-ils tous occupés ? Si non, donner les coordonnées des sites non occupés. Calculer la distance la plus courte entre deux ions mercure II. Calculer la distance la plus courte entre deux sites de cette nature. Conclure.

Les sites cristallographiques occupés par les cations sont des sites tétraédriques. Ces sites ne sont pas tous occupés. Les coordonnées des sites tétraédriques inoccupés sont les suivantes :  $1/4, 1/4, 3/4$  ;  $3/4, 3/4, 3/4$  ;  $1/4, 3/4, 1/4$  ;  $3/4, 1/4, 1/4$ .

La distance la plus courte entre deux ions mercure II est  $d_1 = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 4,1376 \text{ \AA}$ . La distance la plus courte entre deux sites tétraédriques est  $d_2 = \frac{a}{2} = 2,9257 \text{ \AA}$ . Les sites tétraédriques sont occupés de manière ordonnée.

c) Calculer la distance la plus courte entre les ions  $\text{Hg}^{2+}$  et les ions  $\text{S}^{2-}$ . Sachant que le rayon ionique de l'ion  $\text{Hg}^{2+}$  est égal à  $0,96 \text{ \AA}$ , en déduire celui de l'ion  $\text{S}^{2-}$ .

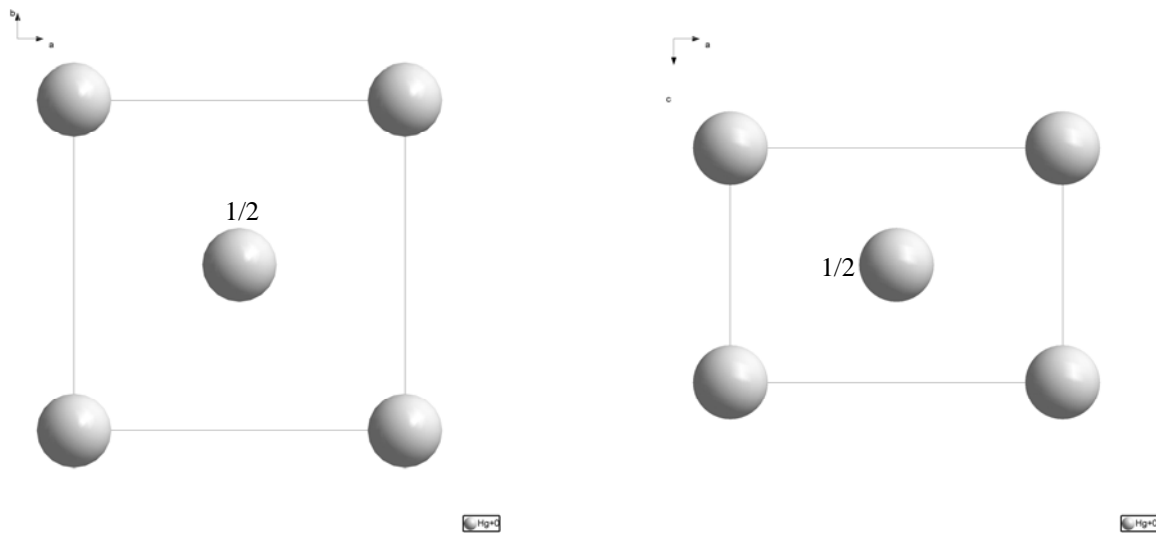
$$d_3 = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 2,5337 \text{ \AA} . d_3 = r_{\text{Hg}^{2+}} + r_{\text{S}^{2-}} \text{ donc } r_{\text{S}^{2-}} = d_3 - r_{\text{Hg}^{2+}} = 1,57 \text{ \AA} .$$

d) Calculer la masse volumique de HgS.

La masse volumique est donnée par  $\rho = \frac{Z.M}{N.v}$  avec  $Z = 4$ , le nombre de motifs formulaires (HgS) par maille,  $M = 232,656 \text{ g.mol}^{-1}$ , la masse molaire de ce motif formulaire,  $N = 6,02252.10^{23} \text{ mole}^{-1}$ , le nombre d'Avogadro, et  $v$ , le volume de la maille:  $v = a^3$ . On obtient :  $\rho = 7,71 \text{ g.cm}^{-3}$ .

2) La **forme  $\beta$  du mercure,  $\beta$ -Hg**, produite à haute pression est stable à pression ordinaire pour des températures inférieures à  $79 \text{ K}$ . La maille est tétragonale :  $a = b = 3,995 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,825 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Les positions des atomes de mercure sont les suivantes :  $0, 0, 0$  ;  $1/2, 1/2, 1/2$ .

a) Représenter la projection orthogonale de cette structure dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  et  $(\vec{a}, \vec{c})$ .



b) Quel est le mode de réseau ?

Le mode de réseau est I.

c) Calculer la masse volumique.

La masse volumique est donnée par  $\rho = \frac{Z \cdot M}{N \cdot v}$  avec  $Z = 2$ , le nombre de motifs formulaires (Hg) par maille,  $M = 200,59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , la masse molaire de ce motif formulaire,  $N = 6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$ , le nombre d'Avogadro, et  $v$ , le volume de la maille:  $v = a^2 \cdot c$ . On obtient :  $\rho = 14,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

d) Calculer la distance la plus courte entre deux atomes de mercure. Combien un atome de mercure a-t-il de voisins à cette distance ? Chaque atome de mercure a de plus 8 voisins à une distance plus grande. Calculer cette distance.

$d_1 = c = 2,825 \text{ \AA}$ . Un atome de mercure a deux voisins à cette distance.

$$d_2^2 = \frac{1}{4}a^2 + \frac{1}{4}b^2 + \frac{1}{4}c^2 = \frac{1}{2}a^2 + \frac{1}{4}c^2; d_2 = 3,158 \text{ \AA}$$

e) Calculer la compacité ; on prendra pour valeur du rayon de l'atome de mercure la moitié de la distance la plus courte calculée au d).

La compacité est le rapport du volume occupé au volume disponible :  $\tau = \frac{Z \cdot \frac{4\pi r_{\text{Hg}}^3}{3}}{v}$  avec  $Z$  le nombre d'atomes de mercure par maille,  $r_{\text{Hg}}$  le rayon d'un atome de mercure ( $\frac{d_1}{2} = 1,4125 \text{ \AA}$ ) et  $v$  le volume de la maille. Donc,

$$\tau = \frac{2 \cdot \frac{4\pi r_{\text{Hg}}^3}{3}}{a^2 \cdot c} = 0,524.$$

### Données :

Masses molaires ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : Hg : 200,59 S : 32,066  
Nombre d'Avogadro :  $N = 6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

## Annexe : tableau périodique

Hydrogène 1 <b>H</b>																Hélium 2 <b>He</b>	
Lithium 3 <b>Li</b>	Béryllium 4 <b>Be</b>											Bore 5 <b>B</b>	Carbone 6 <b>C</b>	Azote 7 <b>N</b>	Oxygène 8 <b>O</b>	Fluor 9 <b>F</b>	Néon 10 <b>Ne</b>
Sodium 11 <b>Na</b>	Magnésium 12 <b>Mg</b>											Aluminium 13 <b>Al</b>	Silicium 14 <b>Si</b>	Phosphore 15 <b>P</b>	Soufre 16 <b>S</b>	Chlore 17 <b>Cl</b>	Argon 18 <b>Ar</b>
Potassium 19 <b>K</b>	Calcium 20 <b>Ca</b>	Scandium 21 <b>Sc</b>	Titane 22 <b>Ti</b>	Vanadium 23 <b>V</b>	Chrome 24 <b>Cr</b>	Manganèse 25 <b>Mn</b>	Fer 26 <b>Fe</b>	Cobalt 27 <b>Co</b>	Nickel 28 <b>Ni</b>	Cuivre 29 <b>Cu</b>	Zinc 30 <b>Zn</b>	Gallium 31 <b>Ga</b>	Germanium 32 <b>Ge</b>	Arsenic 33 <b>As</b>	Sélénium 34 <b>Se</b>	Brome 35 <b>Br</b>	Krypton 36 <b>Kr</b>
Rubidium 37 <b>Rb</b>	Strontium 38 <b>Sr</b>	Yttrium 39 <b>Y</b>	Zirconium 40 <b>Zr</b>	Niobium 41 <b>Nb</b>	Molybdène 42 <b>Mo</b>	Technétium 43 <b>Tc</b>	Ruthénium 44 <b>Ru</b>	Rhodium 45 <b>Rh</b>	Palladium 46 <b>Pd</b>	Argent 47 <b>Ag</b>	Cadmium 48 <b>Cd</b>	Indium 49 <b>In</b>	Étain 50 <b>Sn</b>	Antimoine 51 <b>Sb</b>	Tellure 52 <b>Te</b>	Iode 53 <b>I</b>	Xénon 54 <b>Xe</b>
Césium 55 <b>Cs</b>	Baryum 56 <b>Ba</b>	Lutétium 71 <b>Lu</b>	Hafnium 72 <b>Hf</b>	Tantale 73 <b>Ta</b>	Tungstène 74 <b>W</b>	Rhénium 75 <b>Re</b>	Osmium 76 <b>Os</b>	Iridium 77 <b>Ir</b>	Platine 78 <b>Pt</b>	Or 79 <b>Au</b>	Mercure 80 <b>Hg</b>	Thallium 81 <b>Tl</b>	Plomb 82 <b>Pb</b>	Bismuth 83 <b>Bi</b>	Polonium 84 <b>Po</b>	Astate 85 <b>At</b>	Radon 86 <b>Rn</b>
Francium 87 <b>Fr</b>	Radium 88 <b>Ra</b>	Lawrencium 103 <b>Lr</b>	Rutherfordium 104 <b>Rf</b>	Dubnium 105 <b>Db</b>	Seaborgium 106 <b>Sg</b>	Bohrium 107 <b>Bh</b>	Hassium 108 <b>Hs</b>	Meinerium 109 <b>Mt</b>	Ununnilium 110 <b>Uun</b>	Ununium 111 <b>Uuu</b>	Ununbium 112 <b>Uub</b>						

Lanthane 57 <b>La</b>	Cérium 58 <b>Ce</b>	Praséodyme 59 <b>Pr</b>	Néodyme 60 <b>Nd</b>	Prométhium 61 <b>Pm</b>	Samarium 62 <b>Sm</b>	Europium 63 <b>Eu</b>	Gadolinium 64 <b>Gd</b>	Terbium 65 <b>Tb</b>	Dysprosium 66 <b>Dy</b>	Holmium 67 <b>Ho</b>	Erbium 68 <b>Er</b>	Thulium 69 <b>Tm</b>	Ytterbium 70 <b>Yb</b>
Actinium 89 <b>Ac</b>	Thorium 90 <b>Th</b>	Protactinium 91 <b>Tc</b>	Uranium 92 <b>U</b>	Neptunium 93 <b>Np</b>	Plutonium 94 <b>Pu</b>	Américium 95 <b>A</b>	Curium 96 <b>Cm</b>	Berkélium 97 <b>Bk</b>	Californium 98 <b>Cf</b>	Einsteinium 99 <b>Es</b>	Fermium 100 <b>Fm</b>	Mendélévium 101 <b>Md</b>	Nobélium 102 <b>No</b>