

## Devoir en temps libre n° 17

### Polarité du dioxyde de soufre

Il existe des formules empiriques permettant de prédire la longueur des liaisons dans les molécules. Deux d'entre elles sont les suivantes, dans lesquelles  $R_X$  et  $\chi_X$  sont respectivement le rayon atomique (en picomètre) et l'électronégativité de Pauling de l'atome X.

- Pour des faibles écarts d'électronégativité :  $d_{AB} = 1,11 \times (R_A + R_B) + 203$ .
- Pour des forts écarts d'électronégativité :  $d_{AB} = R_A + R_B - 9 \times |\chi_A - \chi_B|$ .
- Dans les deux cas, le résultat doit être multiplié par 0,86 si la liaison est double.

L'analyse expérimentale du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  a permis de mesurer la longueur des liaisons S = O dans cette molécule :  $d = 143,1 \text{ pm}$ , l'angle entre elles  $\theta = 119^\circ$ , et son moment dipolaire :  $p = 1,633 \text{ D}$ .

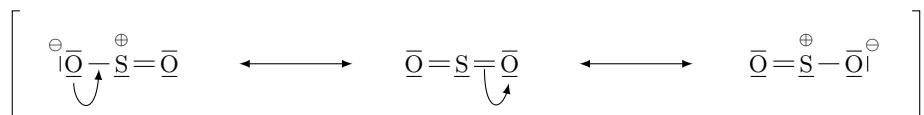
1. Montrer qu'on peut écrire des formes résonantes dans lesquelles la multiplicité des liaisons n'est pas la même. Justifier la géométrie coudée de la molécule.
2. Les formules empiriques permettent-elles de retrouver la longueur de liaison expérimentale ? Quelle est alors la forme mésomère la plus représentative de la molécule ?
3. Calculer le pourcentage d'ionicité des liaisons.

atome	O	S
rayon atomique	71 pm	102,4 pm
électronégativité	3,44	2,58

## Corrigé du devoir en temps libre n° 17

### éléments de correction

**1.** La molécule compte  $3 \times 6 = 18$  électrons de valence, soit 9 doublets. Le soufre est au centre, car il est de plus grande valence (il peut être tétravalent ou hexavalent). On peut alors proposer trois formes mésomère :



Notons que la considération de l'ensemble de ces trois formes résonantes montre que les deux liaisons de la molécule sont strictement identiques. Par ailleurs, les trois formes limites écrites sont compatibles avec une géométrie  $\text{AX}_2\text{E}_1$  de l'atome de soufre ; la molécule a donc une géométrie coudée.

**2.** Les formules sont données avec une condition sur l'écart entre l'électronégativité des deux atomes de la liaison dont on cherche la longueur. En revanche, il n'est pas précisé au-delà de quelle valeur cet écart est considéré comme grand. On est ainsi constraint de tester les deux hypothèses.

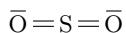
Supposons d'abord que l'écart entre l'électronégativité de l'oxygène et celle du soufre  $|\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{S}}| = 0,86$  soit considéré comme petit. La formule prédit alors des longueurs de liaison :

- $d_{\text{S}-\text{O}} = 1,11 \times (71 + 102,4) + 203 = 395,5 \text{ pm}$ ,
- $d_{\text{S}=\text{O}} = 0,86 \times 395,5 = 340,1 \text{ pm}$ .

Supposons maintenant que l'écart entre l'électronégativité de l'oxygène et celle du soufre  $|\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{S}}| = 0,86$  soit considéré comme grand. La formule prédit alors des longueurs de liaison :

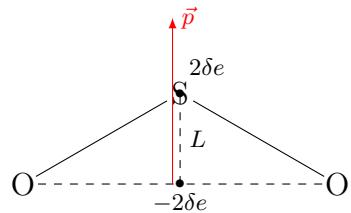
- $d_{\text{S}-\text{O}} = 71 + 102,4 - 9 \times 0,86 = 165,7 \text{ pm}$ ,
- $d_{\text{S}=\text{O}} = 0,86 \times 165,7 = 142,5 \text{ pm}$ .

La valeur expérimentale de  $d = 143,1 \text{ pm}$  est compatible avec une liaison double  $\text{S} = \text{O}$  dans l'hypothèse d'un fort écart d'électronégativité. En conséquence, et en admettant que les formules proposées ont un caractère prédictif, la meilleure représentation de Lewis de la molécule de dioxyde de soufre est celle avec deux liaisons doubles. Cela implique que la délocalisation des doublets  $\pi$  liant sur les atomes d'oxygène est très faible.



**3.** Les deux liaisons sont polarisées  $-\delta$  sur les atomes d'oxygène et  $+\delta$  sur l'atome de soufre, soit une charge totale  $+2\delta$  sur le soufre. Le barycentre des charges  $\oplus$  est sur le soufre (porteur d'une charge électrique  $+2\delta e$ ), et celui des charges  $\ominus$  est au milieu du segment reliant les deux atomes d'oxygène (associé à une charge électrique  $-2\delta e$ ). La distance séparant ces deux barycentres est  $L = d \times \cos(\theta/2) = 72,6 \text{ pm}$ . Exprimons le moment dipolaire de la molécule (à convertir dans le système international :  $1,633 \text{ D} = 1,633 \times 3,3 \cdot 10^{-30} = 5,4 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ), et isolons  $\delta$  :

$$p = 2\delta e \times L \Rightarrow \delta = \frac{p}{2e \times L} = 0,23$$



Le pourcentage ionique est donc de presque 25%. En définitive, le dioxyde de soufre est une molécule comportant deux liaisons doubles nettement polarisées.