

$\Sigma \times 1$

- 1 Déterminer le nombre d'électrons de valence de chaque atome qui compose le phosgène.

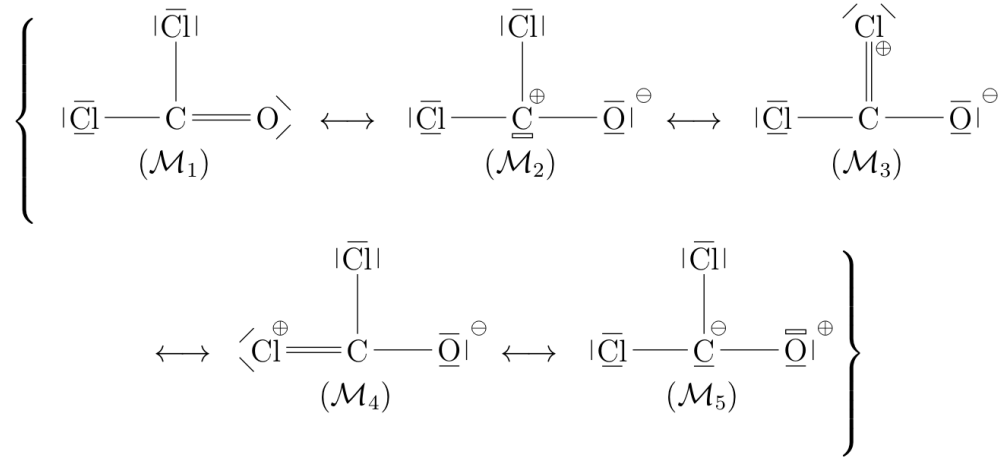
Le nombre d'électrons de valence de chaque atome qui compose le phosgène est :

- > [C] = $1s^2 2s^2 2p^2$: 4 électrons de valence.
- > [Cl] = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$: 7 électrons de valence.
- > [O] = $1s^2 2s^2 2p^4$: 6 électrons de valence.

- 2 Déterminer le nombre de doublets électroniques dans le phosgène.

Le nombre d'électrons de valence dans le phosgène est $N_e = 4 + 2 \times 7 + 6 = 24$ donc le nombre de doublets électroniques dans le phosgène est 12.

- 3 Déterminer les représentations de Lewis des cinq formes mésomères du phosgène.

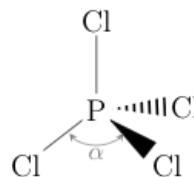
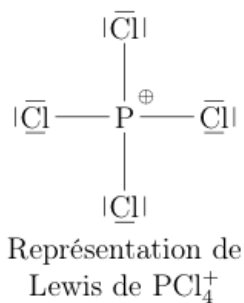
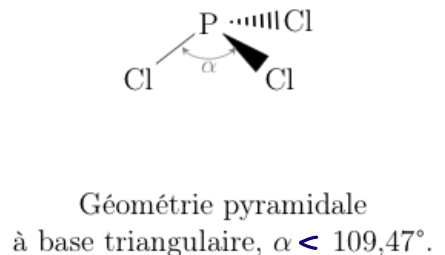
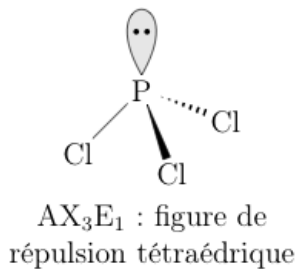
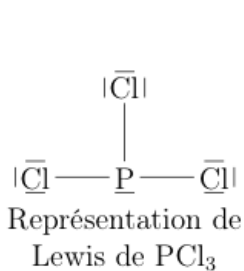


- 4 Quelle est la forme la plus stable ? Justifier.

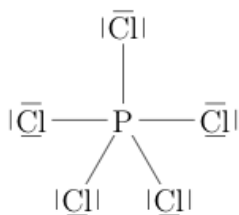
La forme (\mathcal{M}_1) est la forme la plus stable car elle minimise le nombre de charges formelles et de lacunes électroniques.

5, 6

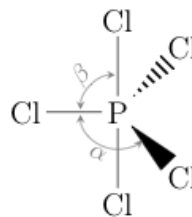
Donner, sans justifier, les représentations stables de Lewis pour les chlorures de phosphore et à l'aide de la théorie VSEPR, déterminer et représenter la figure de répulsion AX_mE_n de chaque chlorure de phosphore. Indiquer la valeur des angles théoriques entre deux liaisons P - Cl.



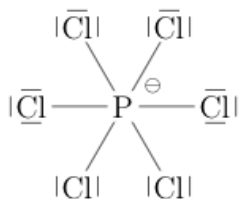
AX_4E_0 : figure de répulsion et géométrie tétraédriques, $\alpha = 109,47^\circ$.



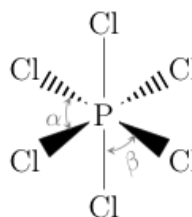
Représentation de
Lewis de PCl_5



AX_5E_0 : figure de répulsion et géométrie
bipyramidales à base triangulaire, $\alpha = 120^\circ$ et $\beta = 90^\circ$.



Représentation de
Lewis de PCl_6^-



AX_6E_0 : figure de répulsion et géométrie
octaédriques, $\alpha = \beta = 90^\circ$

7

En réalité, l'angle entre deux liaisons $\text{P} - \text{Cl}$ pour la molécule PCl_3 est $\alpha = 100,3^\circ$. Commenter.

Expérimentalement, on observe pour la molécule PCl_3 que l'angle entre deux liaisons $\text{P} - \text{Cl}$ est $\alpha = 100,3^\circ < 109,45^\circ$ car la molécule PCl_3 possède un doublet non liant. En effet, la répulsion entre un doublet non liant et un doublet liant est plus forte qu'entre deux doublets liants ; par conséquent, la présence d'un doublet non liant rapproche les doublets liants les uns des autres.

8

Déterminer \vec{p} le moment dipolaire électrique de la liaison $\text{P} - \text{Cl}$ dans la molécule PCl_3 . En déduire δ le pourcentage ionique de cette liaison. Commenter.

Sachant que $\chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{P}}$, on représente sur la Fig. 1 la géométrie de la molécule PCl_3 avec le moment dipolaire électrostatique d'une liaison $\text{P} - \text{Cl}$:

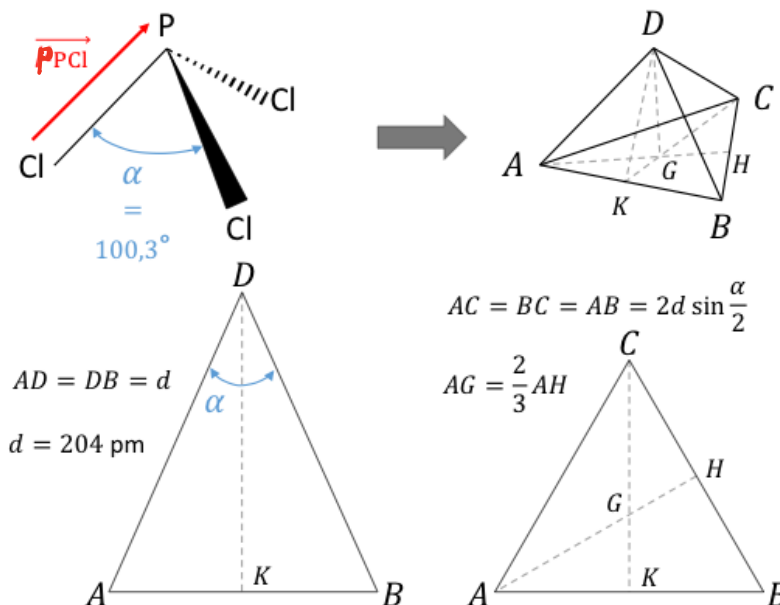


FIGURE 1 – Représentation géométrique de la molécule PCl_3 .

Le tétraèdre $ABCD$ n'est pas régulier car l'angle entre deux liaisons $P - Cl$ est $\alpha = 100,3^\circ$. Dans le triangle équilatéral ABC , on

$$AG = \frac{2}{3}AH = \frac{2}{3} \times \frac{\sqrt{3}}{2}AB = d \frac{2}{\sqrt{3}} \sin \left(\frac{\alpha}{2} \right).$$

On en déduit que

$$GD = \sqrt{AD^2 - AG^2} = d \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \left(\frac{\alpha}{2} \right)}.$$

Par analogie entre le vecteur \overrightarrow{AD} et le vecteur $\vec{p} = \overrightarrow{p_{\text{P}Cl}}$, la norme du moment dipolaire électrostatique total de la molécule PCl_3 est :

$$\boxed{p_{\text{tot}} = 3 \times p \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \left(\frac{\alpha}{2} \right)}}. \quad [1]$$

On remarque que $p_{\text{tot}} = 0$ si $\alpha = \frac{2\pi}{3}$. En effet, ce résultat correspondrait à une molécule plane où le phosphore P est placé au centre d'un triangle équilatéral dont les sommets sont composés d'atomes de chlore Cl.

L'Éq. [1] permet de calculer

$$p = \frac{p_{\text{tot}}}{3 \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \left(\frac{\alpha}{2} \right)}}$$

$$\begin{aligned} \underline{\text{AN}} : p &= \frac{0,97 \times \frac{1}{3} \times 10^{-29}}{3 \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \left(\frac{100,3}{2} \times \frac{2\pi}{360} \right)}} \\ p &= 2,3291 \times 10^{-30} \\ \boxed{p} &= 2,3 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}, \text{ soit } 0,70 \text{ D.} \end{aligned}$$

Le pourcentage ionique de la liaison $P - Cl$ dans la molécule PCl_3 est

$$\boxed{\delta = \frac{p}{ed}} \quad [2]$$

$$\begin{aligned} \underline{\text{AN}} : \delta &= \frac{2,3 \times 10^{-30}}{1,602 \times 10^{-19} \times 204 \times 10^{-12}} \\ \delta &= 0,070378 \\ \boxed{\delta} &= 7,0 \% . \end{aligned}$$

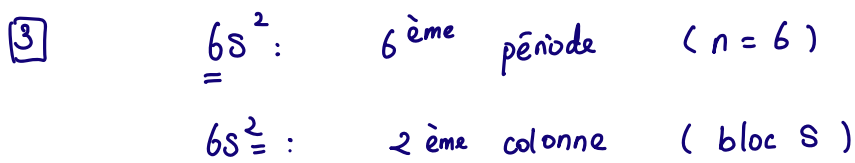
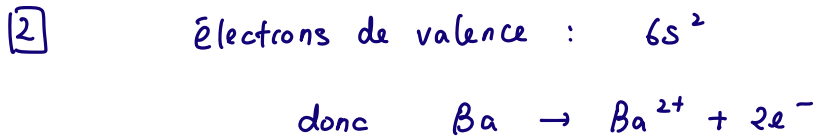
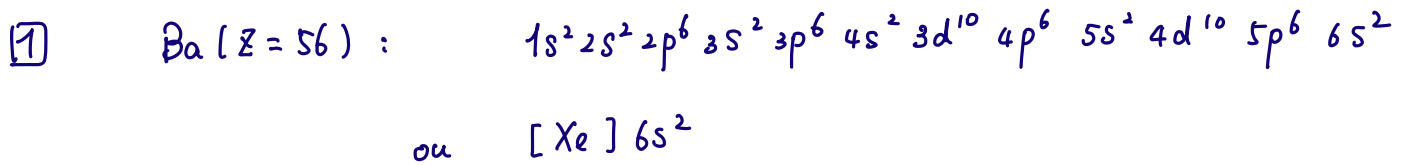
La liaison est donc covalente.

9

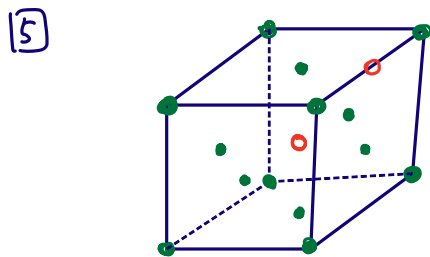
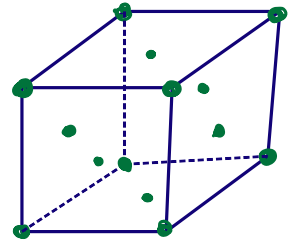
Que vaut le moment dipolaire électrique de l'ion moléculaire PCl_4^+ ? Justifier.

Le phosphore P est placé au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont composés d'atomes de chlore Cl. Par définition du barycentre, le moment dipolaire électrostatique total de PCl_4^+ est nul.

Σx^2



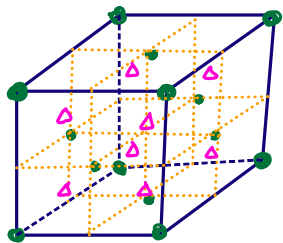
④ CFC : $Z = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$



Sites octaédriques :

centre du cube et milieu des arêtes

$$N[O] = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$



Sites tétraédriques :

centres des 8 petits cubes de côté $\frac{a}{2}$

$$N[T] = 8$$

[6] Le site [0] car $N[0] = P = 4$

il faudrait que la formule chimique soit BaO .

[7] On admet la tangence anion - cation sur une arête :

$$2(R_{Ba^{2+}} + R_{O^{2-}}) = a$$

$$\text{A.N.} \quad R_{Ba^{2+}} = \frac{1}{2} \times 554 - 140 = 137 \text{ pm}$$