

CHIM103B – DS1 – A propos du chlore - Corrigé

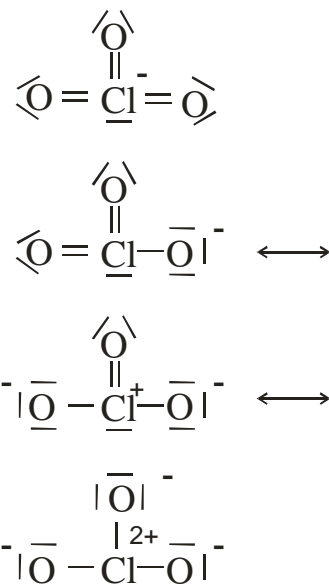
1) Donner la configuration électronique du chlore ($Z=17$) et établir la représentation de Lewis de l'atome de chlore.
 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$.



2) Donner les degrés d'oxydation minimum et maximum du chlore.

-1 et +7.

3) Ecrire toutes les formes mésomères de l'ion chlorate ClO_3^- et préciser la plus contributive à la description de la structure réelle (justifier).



8 formes mésomères (1+3+3+1). La plus contributive à la description de la structure réelle est la deuxième. Minimum de charge formelle et charge formelle négative sur l'oxygène (le plus électronégatif).

4) Déterminer la géométrie des molécules ou ions suivants : formule AX_nE_m , schéma.

a) PCl_5 et PCl_6^- . Préciser les valeurs des angles Cl-P-Cl dans chacun de ces deux cas.

PCl_5 : 10 e⁻, 5 D, 5 liaisons simples P-Cl, 5 volumes électroniques, **AX₅**, **bipyramide à base triangulaire**, angles Cl-P-Cl égaux à 90 et 120°.

PCl_6^- : 12 e⁻, 6 D, 6 liaisons simples P-Cl, 6 volumes électroniques, **AX₆**, **octaèdre**, angles Cl-P-Cl égaux à 90°.

b) ICl_4^- .

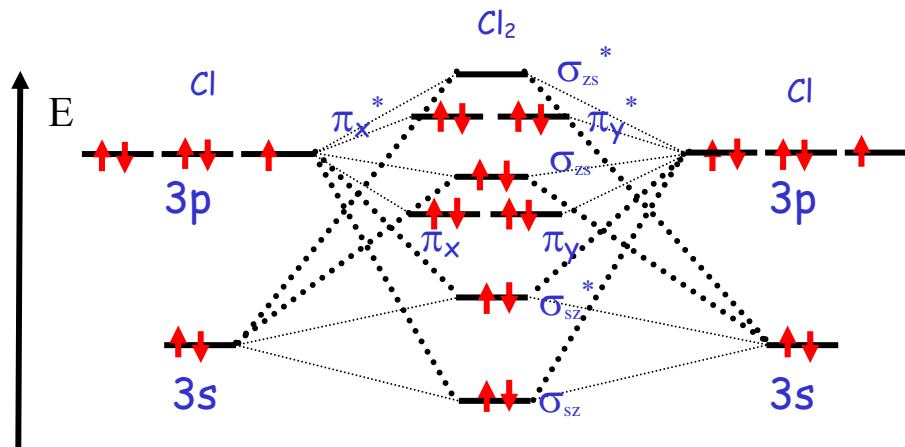
12 e⁻, 6 D, 4 liaisons simples I-Cl, 2 DNL, 6 volumes électroniques répartis selon un octaèdre, **AX₄E₂**. L'ion ICl_4^- est **plan carré** (DNL à 180° l'un de l'autre).

c) COCl_2 et ClF_3 . Préciser les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale.

COCl_2 : 8 e⁻, 4 D, 2 liaisons simples C-Cl, 1 liaison double C=O, 3 volumes électroniques, **AX₃**, **triangle**. La répulsion de la double liaison est plus forte que celle de la liaison simple, angle Cl-C-Cl inférieur à 120° (111,8°), angles O-C-Cl supérieurs à 120° (124,1°).

ClF_3 : 10 e⁻, 5 D, 3 liaisons simples Cl-F, 2 DNL, 5 volumes électroniques, **AX₃E₂**, **en T** (les DNL sont dans le plan de la bipyramide à base triangulaire). La répulsion des DNL est plus forte que celle des liaisons simples, angles F-Cl-F inférieures à 90° (87,2°).

5) Le diagramme des orbitales moléculaires de Cl_2 est corrélé, l'ordre croissant des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires est le suivant : $\sigma_{sz}, \sigma_{sz}^*, \pi_x$ et $\pi_y, \sigma_{zs}, \pi_x^*$ et π_y^*, σ_{zs}^* . Représenter ce diagramme. Donner la configuration électronique de la molécule. En déduire son indice de liaison. Cl_2 est-il diamagnétique ou paramagnétique ? La représentation de Lewis est-elle en accord avec cette description ?

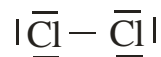


Configuration électronique de la molécule : $\sigma_{sz}^2, \sigma_{sz}^{*2}, \pi_x^2, \pi_y^2, \sigma_{zs}^2, \pi_x^{*2}, \pi_y^{*2}$.

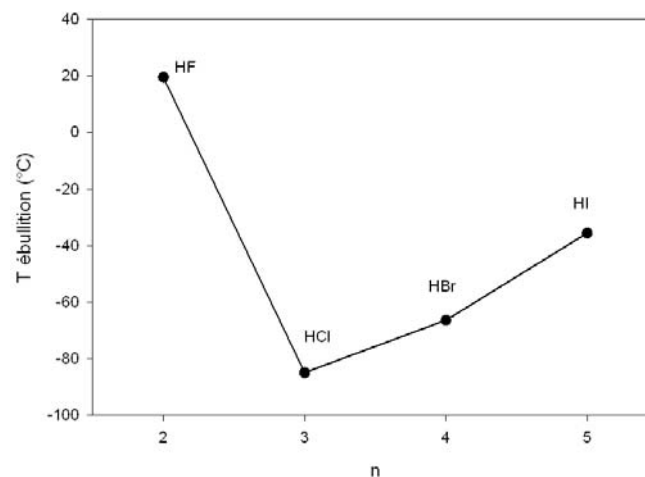
Indice de liaison : 1, liaison simple.

Cl_2 est diamagnétique.

Description en accord avec la représentation de Lewis :



6) La figure ci-dessous représente l'évolution des températures d'ébullition des halogénures d'hydrogène en fonction du numéro de la période (n) de l'atome d'halogène.



a) Quelle est l'évolution attendue du fait de la seule présence d'interactions de van der Waals ?

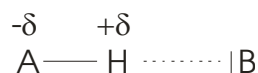
Augmentation de la température d'ébullition avec n, donc avec la taille et donc la polarisabilité des molécules même si le moment dipolaire de ces molécules diminue lorsque n augmente puisque la différence d'électronégativité entre H et l'halogène diminue lorsque n augmente.

b) Quelle interaction ou liaison permet d'expliquer la valeur élevée de température d'ébullition du fluorure d'hydrogène HF ?

Liaison hydrogène.

c) Rappeler dans quelles conditions une liaison de ce type se forme.

Une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un atome A très électronégatif, interagit avec un atome B également très électronégatif et porteur d'au moins un doublet libre (A et B = F, O, N et plus rarement Cl).



d) Quelles sont les caractéristiques de ce type de liaison ?

Energie de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ soit environ dix fois moins que pour une liaison covalente.

Les trois atomes A, B et H impliqués dans la liaison hydrogène sont alignés. Liaison hydrogène B...H deux fois plus longue que la liaison covalente B-H.

Annexe : tableau périodique

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

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