

50376  
1961  
47

50376  
1961  
47

UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES

---

M E M O I R E  
pour l'obtention du

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES  
DE SCIENCES PHYSIQUES

---

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EFFET DE SOLVANT  
SUR LES MOLECULES PYRAMIDALES

A  $X_3$

par

Serge NOEL

---

JURY : Mademoiselle M.L. DELWAULLE

Présidente

Messieurs J. HEUBEL

Examineurs

M. LUCQUIN

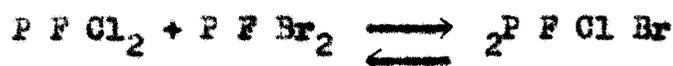
LILLE LE

AVRIL 1961

Ce travail a été réalisé sous la direction de  
Mademoiselle DELWAULLE, Professeur à la Faculté des Sciences  
de LILLE. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance  
pour sa bienveillante attention et ses nombreux encourage-  
ments.

Ce mémoire fait partie d'un travail d'ensemble sur les halogénures de P et d'As.

Lorsqu'on mélange deux trihalogénures pour lesquelles deux halogénures au moins sont pris parmi Cl, Br, I, on a pu constater, au bout d'intervalles de temps plus ou moins longs, des échanges d'halogènes. Par exemple :



Il subsiste toujours des halogénures initiaux inaltérés. Mais il se trouve qu'on ne peut jamais observer l'intégralité du spectre Raman de chacun d'eux dans le spectre du mélange. Il a été montré, en effet, dans une étude de la série des spectres de molécules isolables  $P F_3$ ,  $P F_2 Cl$ ,  $P F Cl_2$ ,  $P Cl_3$ , que si les fréquences de déformations de toutes ces molécules sont bien distinctes les unes des autres, il n'en est pas de même des fréquences de valence. Ces dernières sont assez larges et toutes situées dans deux régions du spectre. L'une correspond aux liaisons  $F-Cl$ ,  $P \begin{matrix} Cl \\ / \\ Cl \end{matrix}$ ,  $P \begin{matrix} Cl \\ / \\ Cl \end{matrix} Cl$ , on y observe un doublet pour  $P Cl_3$ , un doublet pour  $P F Cl_2$  et une seule raie pour  $P F_2 Cl$ . L'autre correspond aux liaisons  $P-F$ ,  $P \begin{matrix} F \\ / \\ F \end{matrix}$ ,  $P \begin{matrix} F \\ / \\ F \end{matrix} F$ ; on y observe un doublet pour  $P F_3$ , un doublet pour  $P F_2 Cl$ , et une seule raie pour  $P F Cl_2$ .

Il en résulte que le spectre d'un mélange de  $P Cl_3$ ,  $P Cl_2 Br$ ,  $P Cl Br_2$ ,  $P Br_3$  ne permet plus l'identification du doublet des fréquences de valence  $\nu_1$ ,  $\nu_{23}$  de  $P Cl_3$  puisqu'il s'y superpose le doublet de  $P Cl_2 Br$   $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et la

fréquence  $\nu_3$  de  $\text{P Cl Br}_2$ .

Chaque molécule doit donc être étudiée au moyen de ses fréquences de déformation. Pour étudier la composition des mélanges à l'équilibre, il faut pouvoir associer à chacune de ces fréquences un coefficient de diffusion spécifique qui permettra de la doser.

Nous avons voulu faire une étude systématique du point de vue coefficient de diffusion des raies des spectres d'un certain nombre de molécules pyramidales :  $\text{P Cl}_3$ ,  $\text{P Br}_3$ ,  $\text{As Cl}_3$ . Toutes ces molécules ont le même type de spectre : deux raies de déformation  $\delta_{12}$  et  $\delta_3$ , et un doublet de valence  $\nu_1$  et  $\nu_{23}$ . Nous avons comparé ces quatre raies entr'elles pour un même corps dans le cas de chacun des corps purs. Puis nous avons voulu comparer les spectres de ces corps placés dans des tubes aussi identiques que possible. Enfin, nous avons réalisé des mélanges, soit de ces corps entr'eux, soit de chacun de ces corps avec des solvants non polaires :  $\text{C Cl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , dans le cas où aucune apparition des raies nouvelles ne venait prouver une réaction entre les deux corps en présence.

Nous avons pu ainsi manifester un effet de solvant sur certaines des raies de valence des molécules  $\text{A X}_3$ . Mais il semble bien que les raies de déformation gardent leurs caractères et pourront seules permettre des dosages éventuels.

Cette étude a été faite au moyen d'un photomultiplicateur adapté sur un spectrographe à 3 prismes Huet utilisés en double passage. La source de lumière est une lampe Toronto stabilisée; une fois allumée, elle atteint,

au bout d'un certain temps, un régime d'équilibre, et les comparaisons sont possibles, mais le régime peut varier à chaque allumage, comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU 1

Pour une même raie, les hauteurs sont données en mm., pour une série de spectres successifs :

Journal A	29	28,5	27,5	29	29
Journal B	35	34,5	35	34,5	34



Il faut donc prendre une valeur moyenne pour chaque série d'expériences, pour avoir une bonne mesure, mais la variation d'une journée à l'autre peut atteindre 20 %. Un tube scellé contenant du tétrachlorure de carbone permettra le contrôle du régime de la lampe.

Dans tous les spectres étudiés, il arrive souvent que des raies empiètent l'une sur l'autre ou que, par suite de la lumière diffusée par l'excitatrice, les pieds de certaines raies ne soient pas horizontaux. Il en résulte que les hauteurs des raies, et non leur surface, ont été utilisées pour caractériser leur coefficient de diffusion.

Les résultats obtenus, surtout quand les largeurs des deux raies comparées sont assez dissemblables, dépendent de la largeur de fente utilisée. Le tableau suivant montre cette variation dans le cas des raies du trichlorure de phosphore.

$\frac{\delta_{12}}{\delta_3}$  et  $\frac{\delta_1}{\delta_3}$  représentent le rapport des hauteurs

de ces deux raies dans un même spectre.

TABEAU 2

	Fente 4 $\text{cm}^{-1}$	Fente 6 $\text{cm}^{-1}$	Fente 12 $\text{cm}^{-1}$
$\frac{12}{3}$	1,53	1,57	1,70
$\frac{1}{3}$	0,97	1,17	1,56



Nous utiliserons donc toujours la même largeur de fente : 6  $\text{cm}^{-1}$ .

ETUDE DES SPECTRES DES CORPS PURS :

Le tableau suivant donne les résultats :

TABEAU 3

	$\delta_{12}$	$\delta_3$	$\nu_1$	$\nu_{23}$
P Br <sub>3</sub>	116 $\text{cm}^{-1}$ I = 11,8	162 $\text{cm}^{-1}$ 10	380 $\text{cm}^{-1}$ 10,8	400 $\text{cm}^{-1}$
P Cl <sub>3</sub>	189 $\text{cm}^{-1}$ I = 15,4	260 $\text{cm}^{-1}$ 10	512 $\text{cm}^{-1}$ 11,7	485 $\text{cm}^{-1}$ 10,7
As Cl <sub>3</sub>	158 $\text{cm}^{-1}$ I = 10	195 $\text{cm}^{-1}$ 4,6	405 $\text{cm}^{-1}$ 9,6	370 $\text{cm}^{-1}$ 7,5

Pour C Cl<sub>4</sub>, qui nous servira de solvant, nous avons trouvé :

	$\delta_{12}$	$\delta_{345}$	$\nu_1$
C Cl <sub>4</sub>	218 $\text{cm}^{-1}$ I = 7,5	314 $\text{cm}^{-1}$ 9	458 $\text{cm}^{-1}$ 10

Pour  $P Cl_3$  et  $P Br_3$ , il est intéressant de prendre la raie  $\delta_3$  comme raie de comparaison, (on lui attribue la valeur 10), car elle est bien isolée. Pour  $As Cl_3$ , cette raie n'est pas très forte et sa base n'est pas très bien définie, nous avons donc pris la raie  $\delta_{12}$ . D'autre part, pour  $P Br_3$ , il est impossible de déterminer la hauteur de la raie  $\nu_{23}$ .

Le but poursuivi est l'attribution pour les raies les plus caractéristiques de ces substances, d'un coefficient de diffusion spécifique relatif qui permettra des dosages quantitatifs. Soient 2 corps A et B qu'on veut doser grâce aux deux raies  $\nu_A$  et  $\nu_B$  de leurs spectres; il faut pouvoir passer de la lecture des hauteurs des raies,  $H \nu_A$  et  $H \nu_B$ , aux nombres de molécules  $N_A$  et  $N_B$  des deux corps.

Ces hauteurs dépendent évidemment des conditions d'obtention des spectres : on peut s'arranger pour que ces conditions soient les mêmes pour les deux substances; c'est ce qui arrive quand les substances font partie d'un même mélange, ou lorsqu'elles sont placées dans des tubes identiques étudiés successivement avec un même régime de l'appareil.

Nous aurons alors la relation :

$$\frac{H \nu_A}{H \nu_B} = \frac{I_A}{I_B} \times \frac{N_A}{N_B} \times Q$$

Q dépend du pouvoir absorbant du ou des liquides. Il dépend aussi des indices de réfraction des corps purs et de l'indice  $n_M$  des mélanges dont ils font partie. Des recherches théoriques sont en cours dans divers laboratoires de physique pour expliciter  $Q = f(N_A, n_B, n_M)$

Nous avons donc déterminé  $\frac{I_A}{I_B} \times Q$  et fait des mesures d'absorption et d'indice.

Dans un cas particulier où  $n_A = n_B$ , et où les liquides sont très peu absorbants, nous avons pu mesurer  $\frac{I_A}{I_B}$

#### COEFFICIENT DE TRANSMISSION DES LIQUIDES :

L'étude a été faite pour  $As Cl_3$ ,  $P Cl_3$ ,  $P Br_3$ , pour les liquides qui seront utilisés comme solvants :  $C Cl_4$  et  $C_6H_6$ , et pour quelques solutions.

L'appareil utilisé pour les mesures est un spectrophotomètre UNICAM. Les liquides ont été étudiés successivement dans une même cuve représentée fig. 1; le remplissage de cette cuve s'effectue directement, mais néanmoins à l'abri de l'air, par l'orifice que l'on bouche hermétiquement, pour les solvants; pour les liquides de manipulation difficile, nous avons soudé le tube de remplissage de la cuve à un appareil à distiller, nous avons ensuite distillé sous vide, puis scellé le tube à l'étranglement. Dans le cas de liquides altérables comme  $P Cl_3$ ,  $As Cl_3$ ,  $P Br_3$ , il faudrait, en réalité, que cette cuve soit soudée sur le tube Raman pour que l'étude de l'absorption soit faite sur le liquide même dont on a pris le spectre Raman.

Les courbes de transmission obtenues pour les différents liquides sont reproduites sur la figure 2 : elles représentent le pourcentage de lumière transmise en fonction du nombre d'ondes, pour la cuve décrite précédemment.

L'intervalle spectral utilisé est situé entre la raie excitatrice  $4358 \text{ \AA} = 22496 \text{ cm}^{-1}$ , et la raie  $992 \text{ cm}^{-1}$  de  $C_6H_6$ , soit  $21956 \text{ cm}^{-1}$

# Cellule pour mesure de Transmission

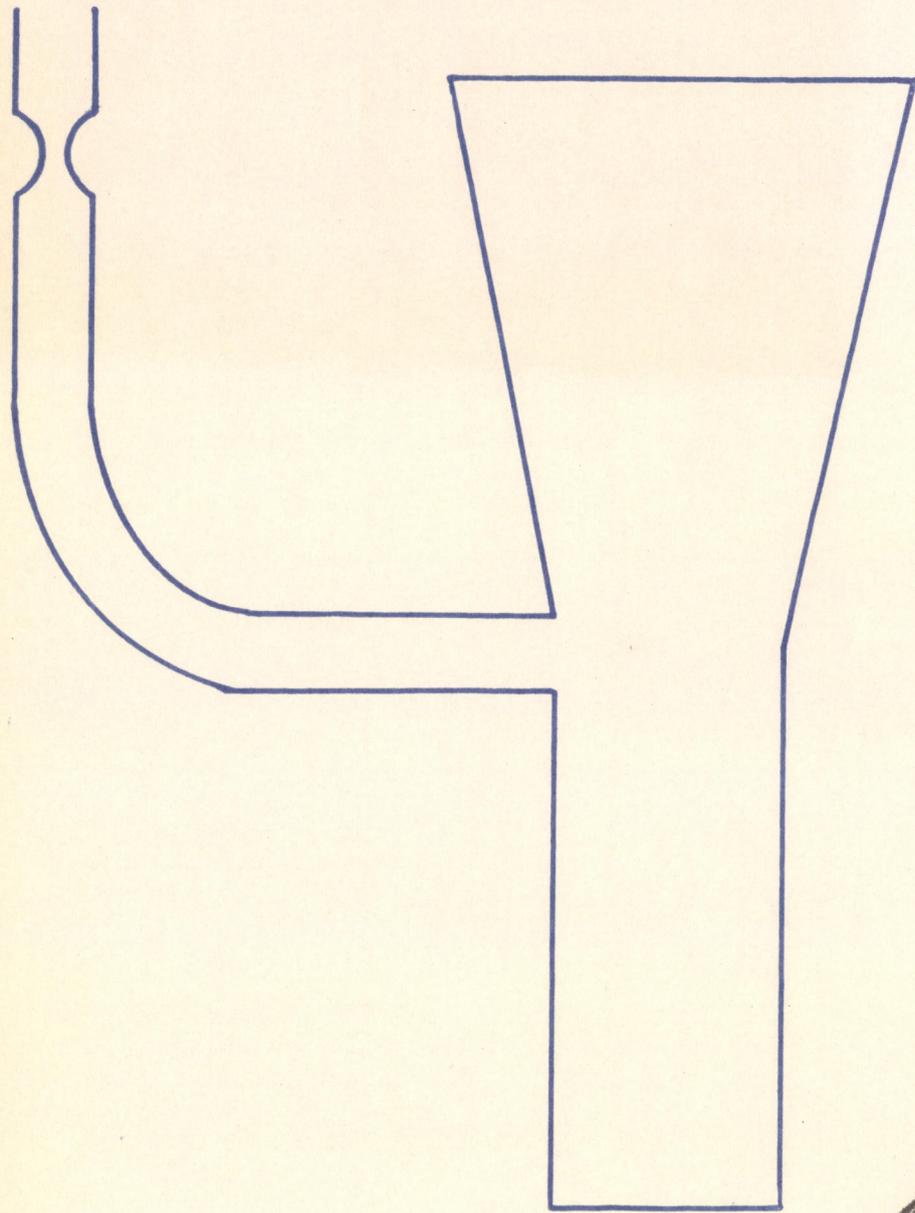
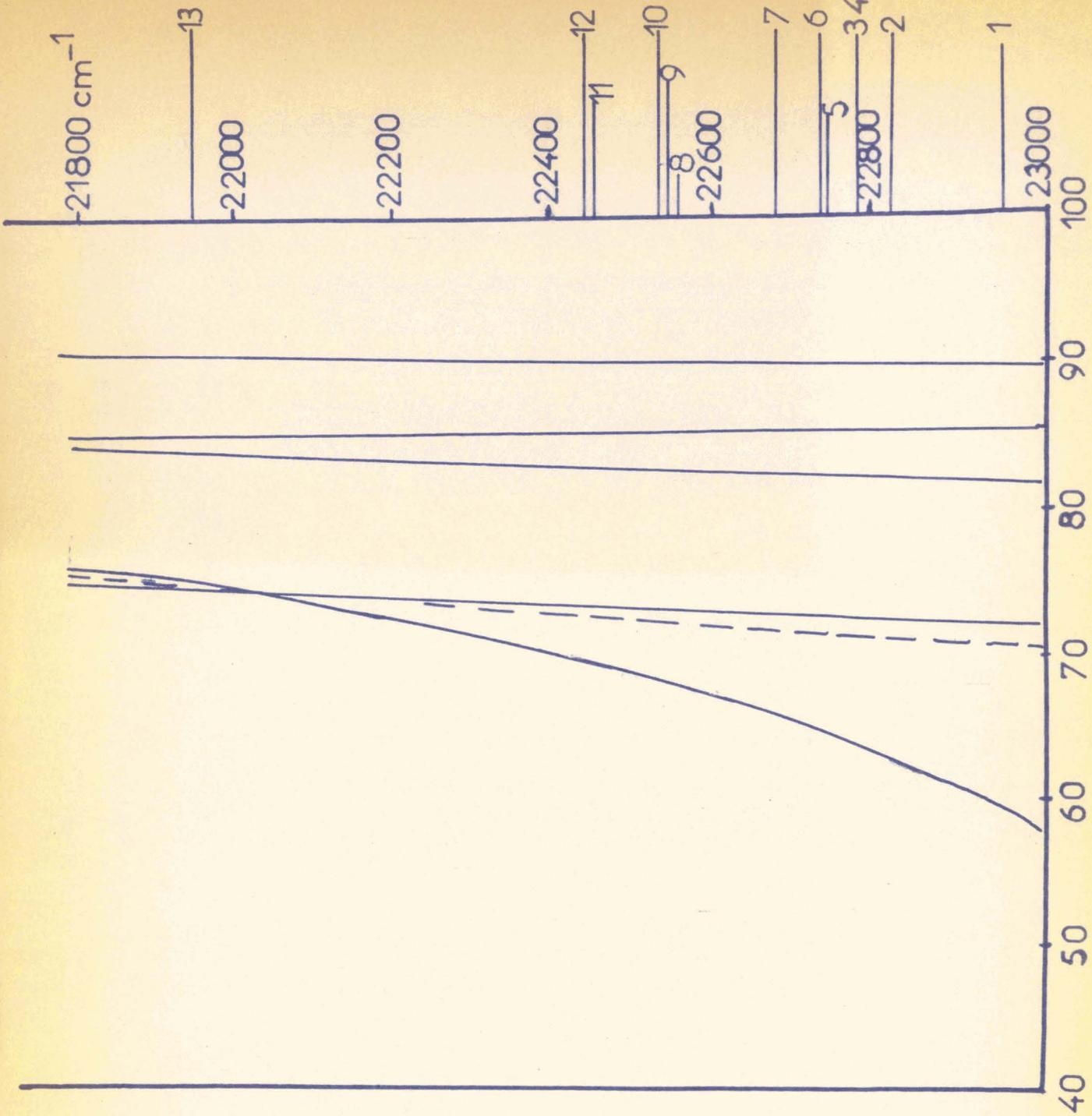


fig1

1 excitatrice  
 2  $\delta_{12}$  PBr<sub>3</sub>  
 3  $\delta_{12}$  AsCl<sub>3</sub>  
 4  $\delta_3$  PBr<sub>3</sub>  
 5  $\delta_{12}$  PCl<sub>3</sub>  
 6  $\delta_3$  AsCl<sub>3</sub>  
 7  $\delta_3$  PCl<sub>3</sub>  
 8  $\nu_{23}$  AsCl<sub>3</sub>  
 9  $\nu_1$  PBr<sub>3</sub>  
 10  $\nu_1$  AsCl<sub>3</sub>  
 11  $\nu_{23}$  PCl<sub>3</sub>  
 12  $\nu_1$  PCl<sub>3</sub>  
 13 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>



coefficient de transmission



fig 2

Il ne nous est pas possible, actuellement, de déterminer pour les liquides  $\text{As Cl}_3$ ,  $\text{P Cl}_3$ ,  $\text{P Br}_3$ , la perte par réflexion sur les faces d'entrée et de sortie de la cuve, mais cette perte ne doit pratiquement pas dépendre de la longueur d'onde dans l'intervalle étudié. Donc les variations de transmission le long de chaque courbe sont caractéristiques du liquide étudié.

Nous n'étudierons en tubes séparés que des liquides qui auront des transmissions tout à fait du même ordre : c'est le cas seulement pour  $\text{P Cl}_3$  et  $\text{C}_6\text{H}_6$ , qui ont d'ailleurs des indices très voisins.

Les courbes de transmission de  $\text{P Cl}_3$ ,  $\text{As Cl}_3$ ,  $\text{C Cl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  sont très peu inclinées. Lorsque deux de ces liquides seront mélangés, il n'y aura pratiquement pas de correction à faire à cause de l'absorption; il n'en est plus de même pour  $\text{P Br}_3$  : on ne pourra comparer, pour les mélanges riches en  $\text{P Br}_3$ , que des raies très voisines. L'effet s'atténue avec la dilution, mais il est, de plus, difficile d'obtenir des résultats reproductibles.

#### MESURE D'INDICES :

L'appareil utilisé est un microréfractomètre Leitz-Jelley; il est constitué essentiellement par un prisme contenant le liquide à étudier, éclairé, par l'intermédiaire d'une fente horizontale, par une lampe à vapeur de sodium, Fig. 3. Les résultats sont obtenus avec une précision de  $1/200$

Ainsi, avec cet appareil, nous avons pu déterminer l'indice de  $\text{P F Br}_2$  qui est égal à 1,55; ce liquide étant très facilement hydrolysable, il nous a fallu employer une cellule

Le micro-réfractomètre se distingue par la grande simplicité de sa construction. La figure de la page précédente donne une vue d'ensemble de l'instrument, tandis que le dessin schématique ci-dessous en démontre le fonctionnement.

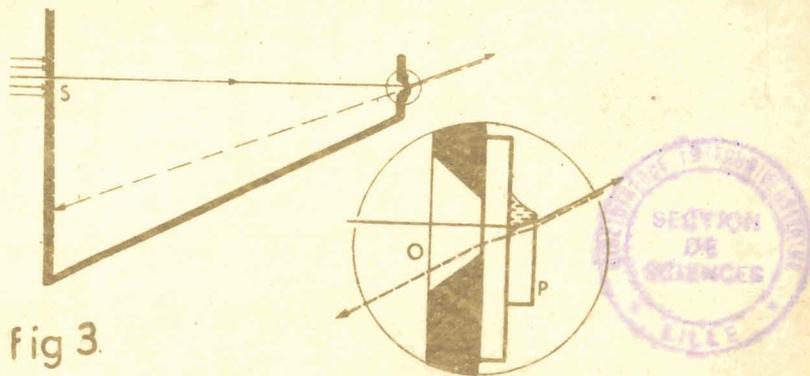


fig 3.

Une fente éclairée S est observée par une petite ouverture O. Devant celle-ci est placé un petit prisme de verre P, collé sur une glace plane et maintenu par deux valets, de telle sorte que l'arête de déviation du prisme soit horizontale

pour enfermer le prisme. Nous avons également mesuré les indices de divers mélanges  $P Cl_3 + P Br_3$  :

2 $P Cl_3$ + 1 $P Br_3$	(en molécules)	Indice 1,60
1 $P Cl_3$ + 1 $P Br_3$		Indice 1,62
1 $P Cl_3$ + 2 $P Br_3$		Indice 1,65

MESURE DE DENSITES :

Le but était de voir si les mélanges, soit de deux halogénures, soit d'un halogénure et d'un solvant  $C Cl_4$  ou  $C_6H_6$ , se produisent avec une variation de volume. Nous avons constaté dans tous les cas que la variation, si elle existe, ne dépasse jamais 1 %.

ETUDE DES MELANGES DE  $P Cl_3$  et  $C_6H_6$  :

Le mélange ne s'accompagne d'aucun phénomène thermique. Il n'y a pas de variation de volume. Les deux liquides, et leur mélange, ont des indices très voisins :

$$P Cl_3 \quad n = 1,515 \qquad C_6H_6 \quad n = 1,50$$

L'indice des divers mélanges étudiés varie entre ces deux limites.

Les coefficients de transmission des deux liquides sont peu différents et ils sont pratiquement indépendants de la longueur d'onde dans l'intervalle  $0 \text{ cm}^{-1} - 992 \text{ cm}^{-1}$ . Nous pouvons donc comparer, sans avoir à tenir compte de l'indice et du coefficient de transmission, les raies de  $P Cl_3$  et de  $C_6H_6$ , que ces corps soient dans un même tube ou dans deux tubes identiques.

Nous avons réalisé toute une gamme de mélanges depuis 9,8  $P Cl_3$  pour 1  $C_6H_6$  jusque 1  $P Cl_3$  pour 16  $C_6H_6$ .

Les premiers furent réalisés dans la boîte à gants. Pour les derniers, il a fallu distiller sous vide les liquides obtenus pour améliorer les qualités de leurs spectres; cette opération a pu modifier quelque peu leur composition.

Nous observons dans le spectre des mélanges toutes les raies de  $P Cl_3$  et celles de  $C_6H_6$ , et pas de fréquences nouvelles. La présence de benzène entraîne une intensification de la raie excitatrice 4358 Å.

Pour les mélanges peu riches en  $C_6H_6$  : 9,8  $P Cl_3$  pour 1  $C_6H_6$ , 2,96  $P Cl_3$  + 1  $C_6H_6$ , il est possible de comparer les raies  $\delta_{12}$  et  $\delta_3$  de  $P Cl_3$ ; on constate que le rapport de leurs intensités reste le même que celui observé pour  $P Cl_3$  pur.

Pour les mélanges plus riches en  $C_6H_6$ , la précision dans la détermination de la valeur de ce rapport diminue mais il semble bien qu'il reste constant.

Il sera toujours possible de mesurer les intensités relatives des raies  $\nu_1$  et  $\delta_3$  de  $P Cl_3$ , et des raies  $\delta_3$  de  $P Cl_3$  et  $992\text{ cm}^{-1}$  de  $C_6H_6$ .

On constate, même dans les mélanges très riches en  $P Cl_3$ , une déformation du doublet de valence de  $P Cl_3$ , caractérisée surtout par une intensification de la raie  $\nu_1$ . Nous étudierons donc le rapport des hauteurs  $\frac{\nu_1}{\delta_3}$  en fonction de la teneur en benzène, et calculerons pour chaque mélange

$$R_1 = \frac{\nu_1}{\delta_3} \cdot p$$

étant la valeur observée pour le corps pur.

D'autre part, nous avons voulu voir s'il existait un rapport  $R_2$  des coefficients de diffusion des deux raies :  $992\text{ cm}^{-1}$  de  $C_6H_6$  et  $\delta_3$  de  $P Cl_3$ , tel que l'on

ait, entre les hauteurs des raies et les nombres de molécules des deux corps la relation :  $\frac{H_{992 \text{ cm}^{-1}}}{H_{\delta_3}} = R_2 \times \frac{N_{C_6H_6}}{N_{PCl_3}}$

Le tableau n° 4 donne les valeurs de  $R_1$  et de  $R_2$  pour les différents mélanges :

MELANGES	$\frac{1}{\delta_3} P Cl_3$	$R_1$	$R_2$
9,8 P Cl <sub>3</sub> + 1 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,20	$\frac{1,20}{1,17} = 1,02$	3,51
2,96 P Cl <sub>3</sub> + 1 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,32	1,12	3,39
1 P Cl <sub>3</sub> + 1 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,46	1,25	$\begin{cases} 3,20 \\ 3,27 \end{cases}$
1 P Cl <sub>3</sub> + 1,96 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,59	1,36	$\begin{cases} 3,28 \\ 3,24 \end{cases}$
1 P Cl <sub>3</sub> + 2,80 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,63	1,39	3,20
1 P Cl <sub>3</sub> + 4 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,71	1,46	3,22
1 P Cl <sub>3</sub> + 8 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,83	1,56	
1 P Cl <sub>3</sub> + 16 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,83	1,56	



Comme la raie 992 cm<sup>-1</sup> est, à molécules égales, un peu plus de trois fois plus intense que la raie  $\delta_3$  de P Cl<sub>3</sub>, on peut étudier avec assez de précision, des mélanges relativement pauvres en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> comme 9,8 P Cl<sub>3</sub> + 1 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Dans les mélanges riches en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, les résultats deviennent peu précis quand on dépasse la dilution correspondant à 4 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> pour 1 P Cl<sub>3</sub>.

Nous avons donc étudié une gamme de mélanges

pour lesquels le rapport des nombres de molécules aura varié dans le rapport de 1 à 40. Nous avons peu de précision dans les mesures pour les mélanges 1 P Cl<sub>3</sub> pour 8 ou 16 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

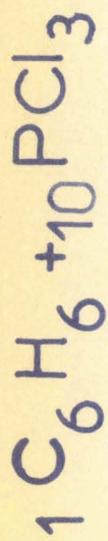
Nous constatons que le rapport  $\frac{\nu_1}{\delta_3}$  augmente en fonction du benzène ajouté. L'augmentation atteint 46 % dans le mélange 1 P Cl<sub>3</sub>, 4 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Il semble qu'il augmente encore par une dilution plus grande, mais il nous a été impossible de voir s'il tendait vers une limite.

Le rapport R<sub>2</sub> décroît légèrement en fonction de la dilution mais peut être utilisé pour une analyse quantitative des mélanges.

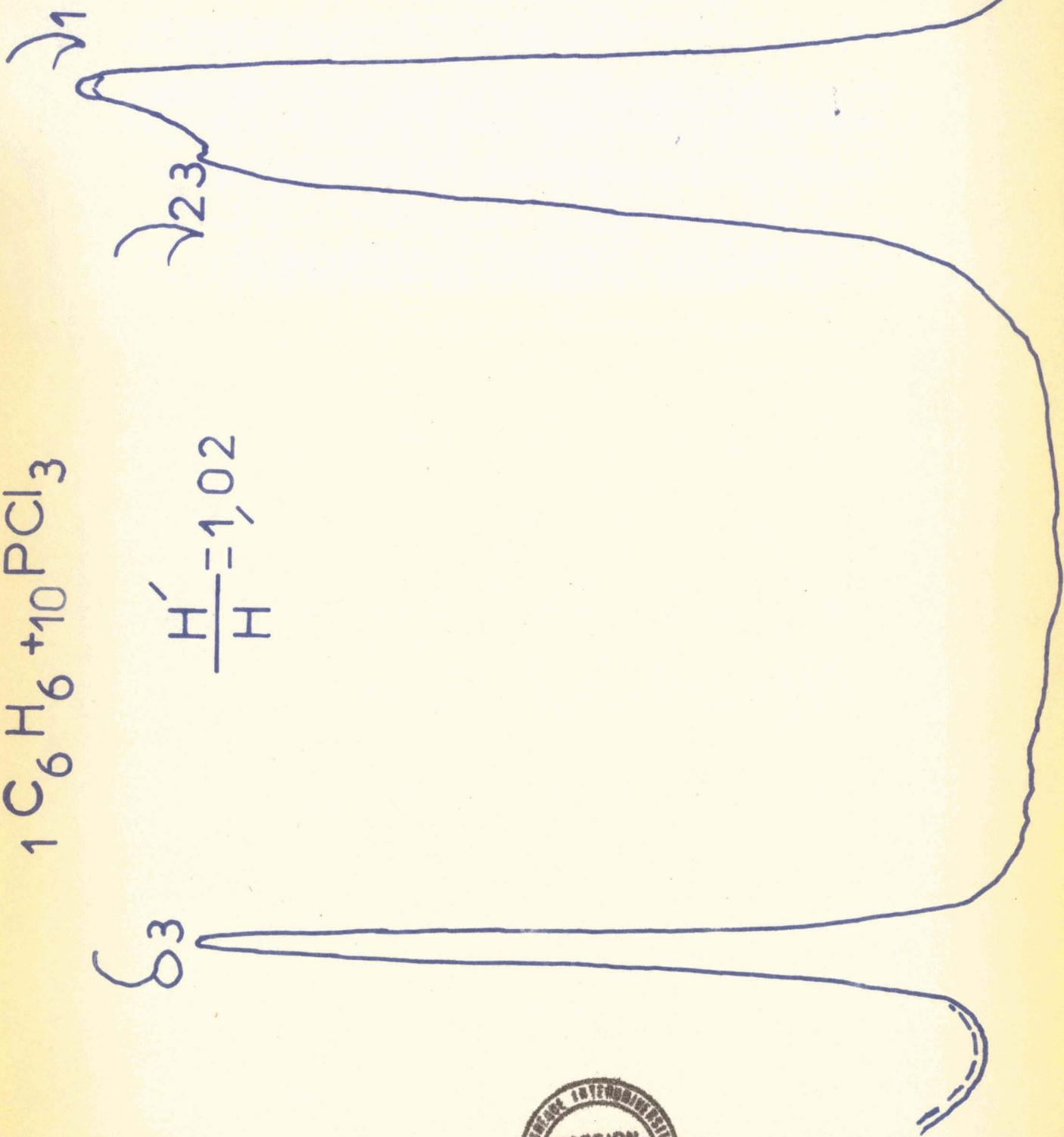
COMPARAISON DE P Cl<sub>3</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> EN TUBES SEPARES :

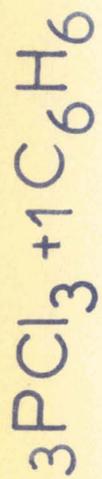
Lorsqu'on remplit deux tubes aussi identiques que possible, l'un de P Cl<sub>3</sub>, l'autre de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, le rapport des hauteurs des deux raies  $\frac{H_{992 \text{ cm}^{-1}} \text{ de C}_6\text{H}_6}{H_{\delta_3} \text{ de P Cl}_3}$  est compris entre 3,0 et 3,19; comme les volumes occupés par une molécule gramme de chacun des deux corps sont 85,3 cm<sup>3</sup> pour P Cl<sub>3</sub> et 88,8 cm<sup>3</sup> pour C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, nous aurions, si les nombres de molécules étaient égaux, R compris entre 3,12 et 3,31; il y a donc bon accord avec le chiffre trouvé dans les mélanges.

On peut donc dire que la fréquence  $\delta_3$  de P Cl<sub>3</sub> n'est pas modifiée par l'adjonction de benzène, mais qu'un effet de solvant intensifie la raie  $\nu_1$ . Les figures 4 à 8 montrent les spectres d'un certain nombre de ces mélanges : nous avons dessiné en — un spectre de P Cl<sub>3</sub> pur tel que les raies  $\delta_3$  du corps pur et du mélange aient exactement la même hauteur.



$$\frac{H'}{H} = 1,02$$





$\frac{H'}{H} = 1,12$

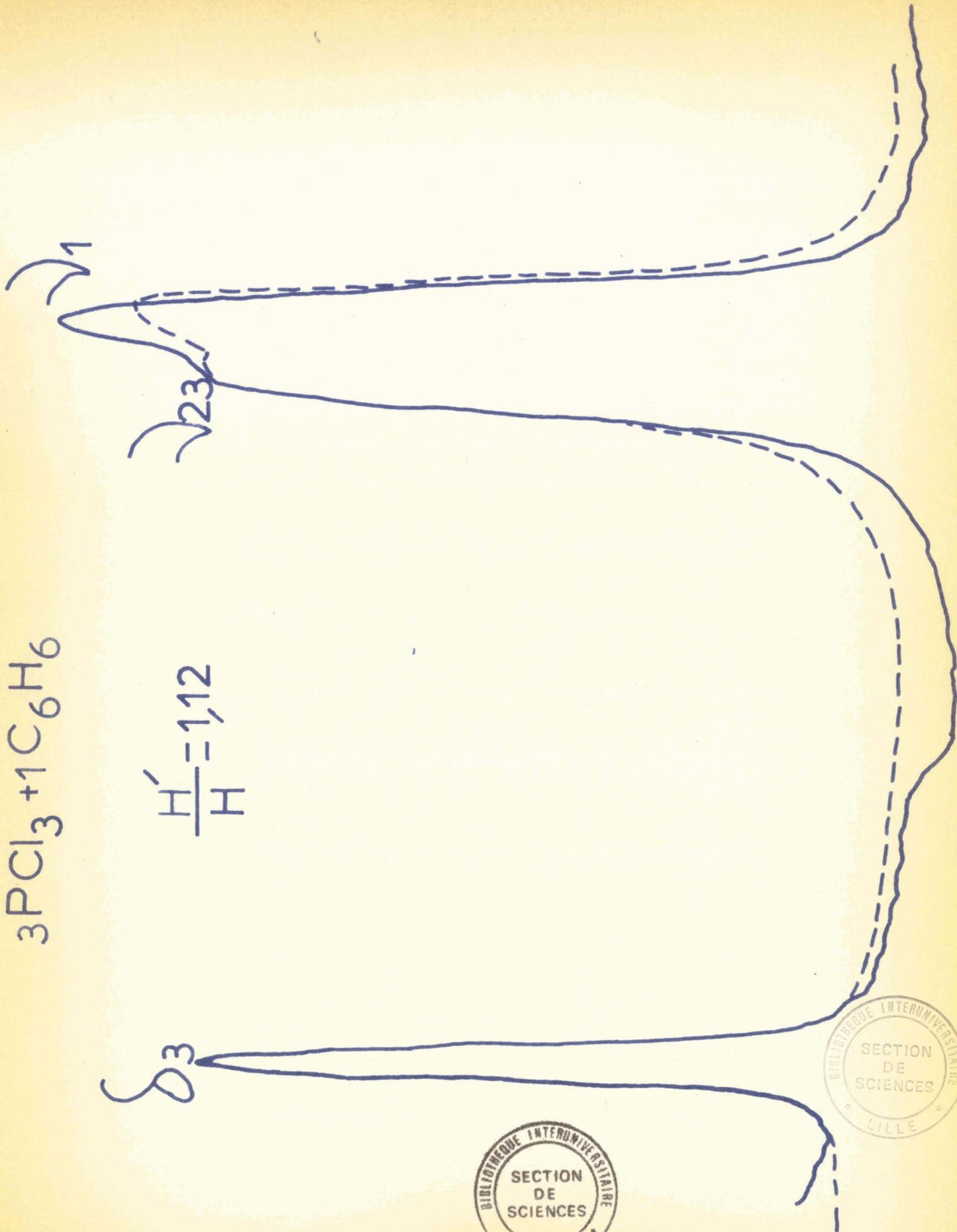
$\delta_3$

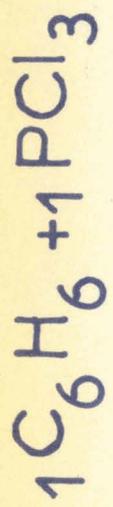
23

1

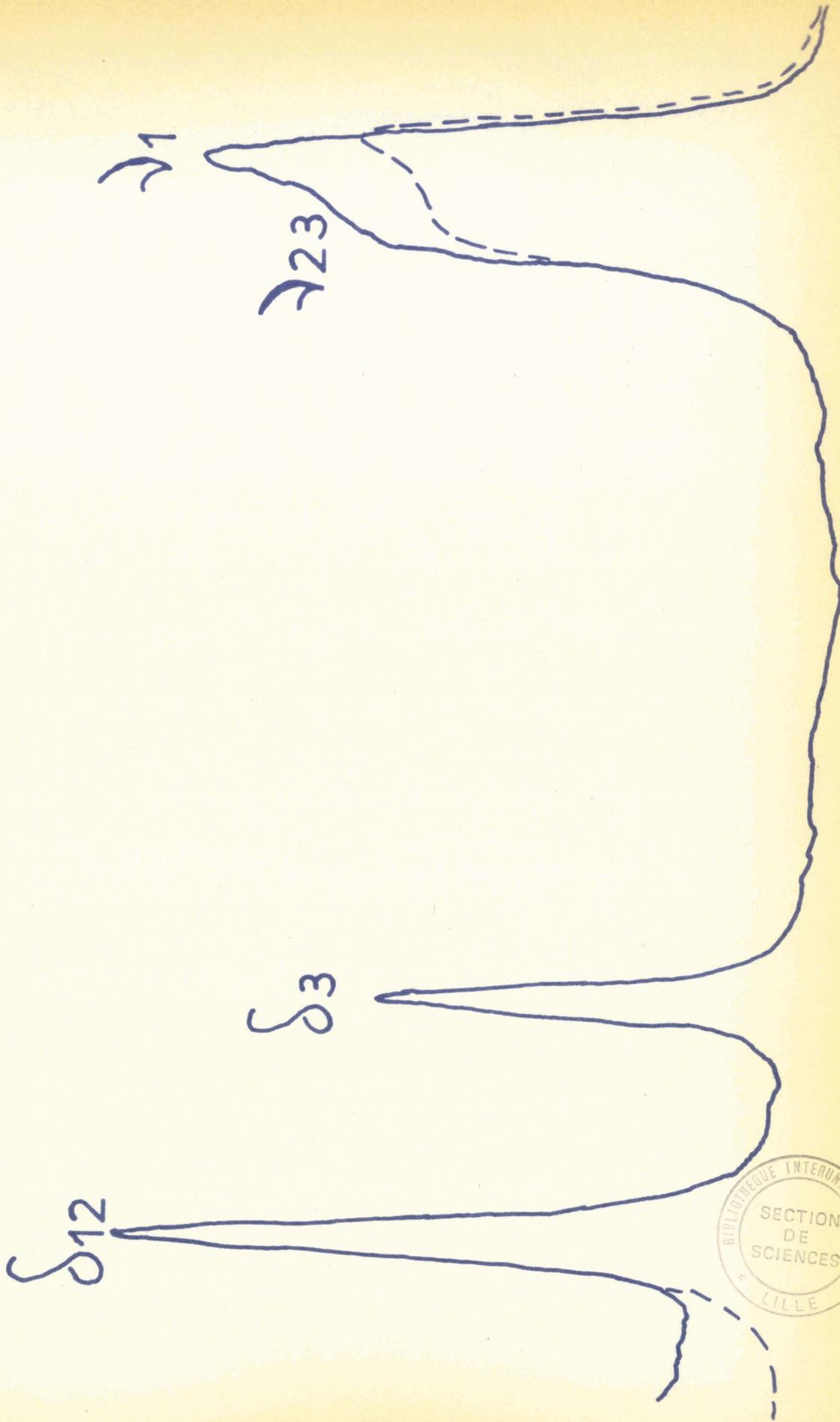


fig 5



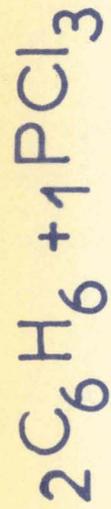


$\frac{H'}{H} = 1,25$



BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE  
SECTION DE SCIENCES  
LILLE

Fig 6



$\frac{H'}{H} = 1,36$

$\delta_{12}$

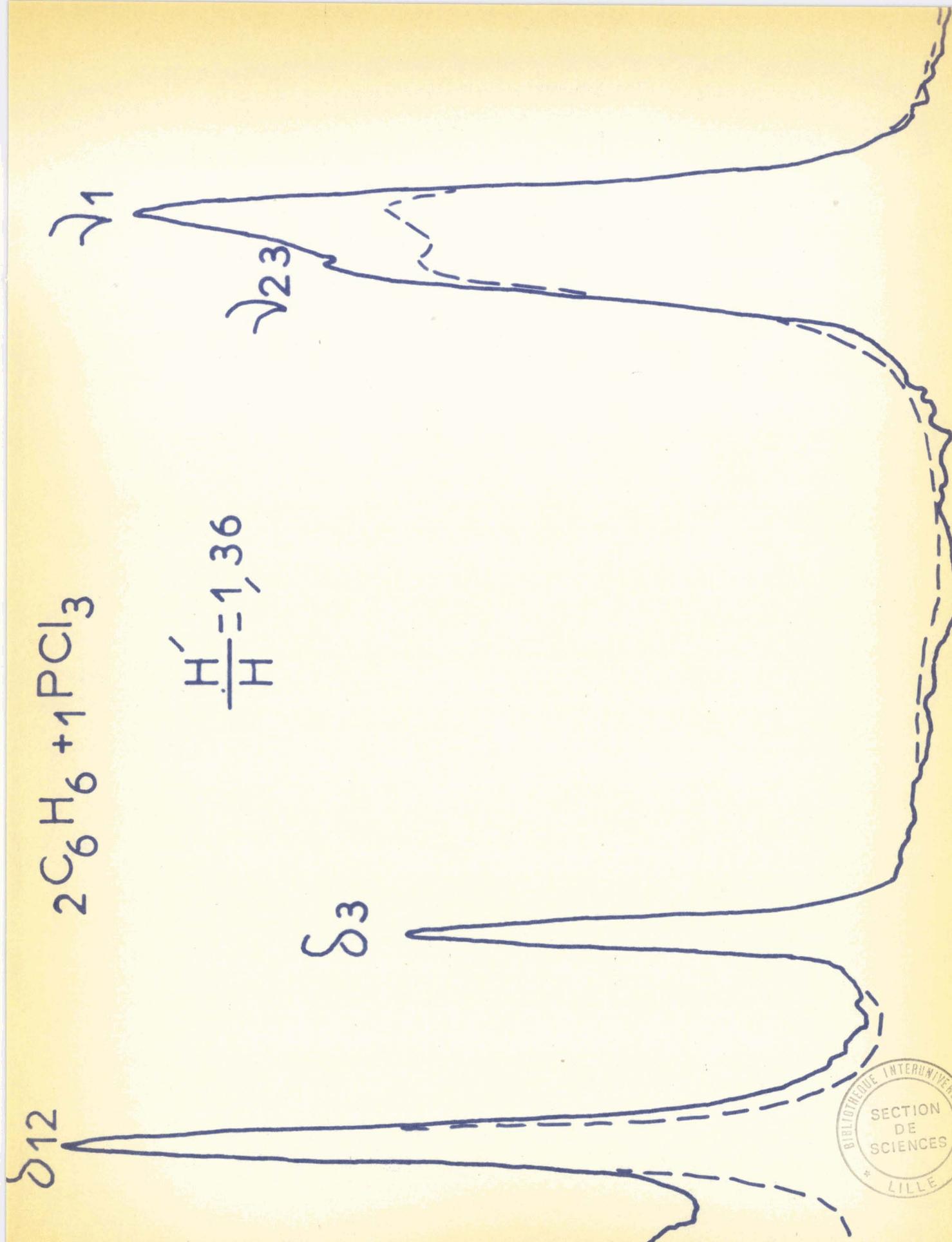
$\delta_3$

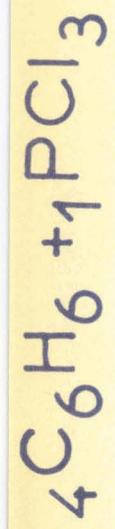
$\delta_1$

$\delta_{23}$



fig7





$\frac{H'}{H} = 1,46$

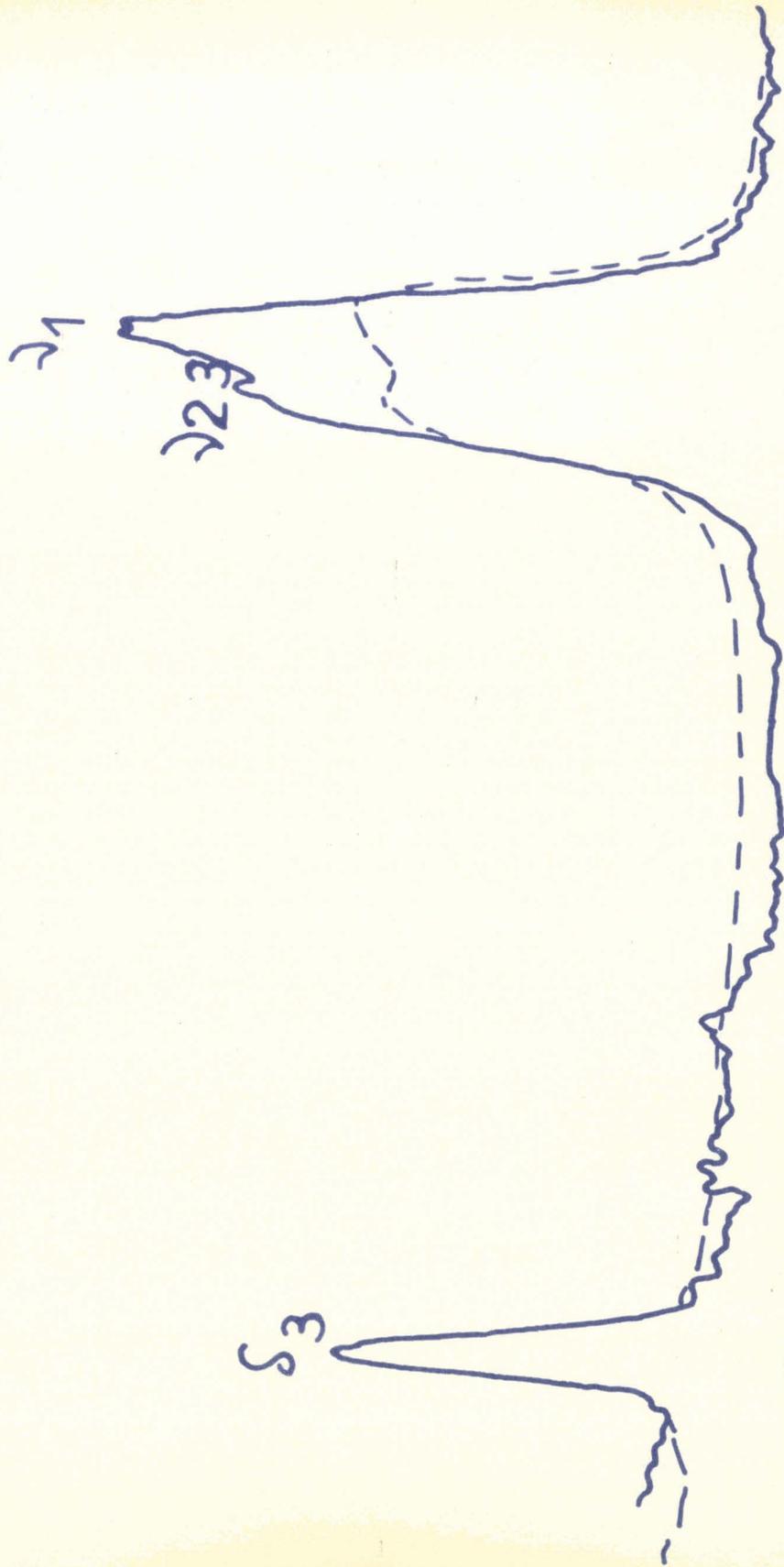


fig8

ETUDE DU MELANGE 1 P Cl<sub>3</sub>, 1 C Cl<sub>4</sub>

Les indices sont respectivement 1,516 et 1,459.

Les coefficients de transmission ne varient pratiquement pas avec la longueur d'onde dans l'intervalle 0 - 520 cm<sup>-1</sup>. P Cl<sub>3</sub> est certainement un peu plus absorbant que C Cl<sub>4</sub>. La figure 9 montre le spectre du mélange. On voit qu'il est impossible de faire des mesures précises sur les raies  $\nu_{23}$  de P Cl<sub>3</sub> et  $\nu_1$  de C Cl<sub>4</sub>. Les autres raies se prêtent aux mesures.

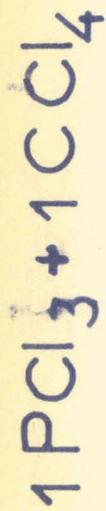
Nous avons vérifié que pour le spectre de P Cl<sub>3</sub> le rapport  $\frac{H \delta_{12}}{H \delta_3}$  est resté le même que pour le corps pur, par contre, le rapport  $\frac{\nu_1}{\delta_3}$  a augmenté de 27 %. En ce qui concerne le spectre de C Cl<sub>4</sub>, le rapport des hauteurs  $\frac{H \delta_{345}}{H \delta_{12}}$  est resté le même que celui trouvé pour le corps pur :

nous avons mesuré le rapport  $\frac{H \delta_3 \text{ P Cl}_3}{H \delta_{345} \text{ C Cl}_4} = 1,12$ ; puisque  $\frac{H \delta_{345} \text{ C Cl}_4}{H \nu_1 \text{ C Cl}_4} = 0,9$ , nous avons donc :

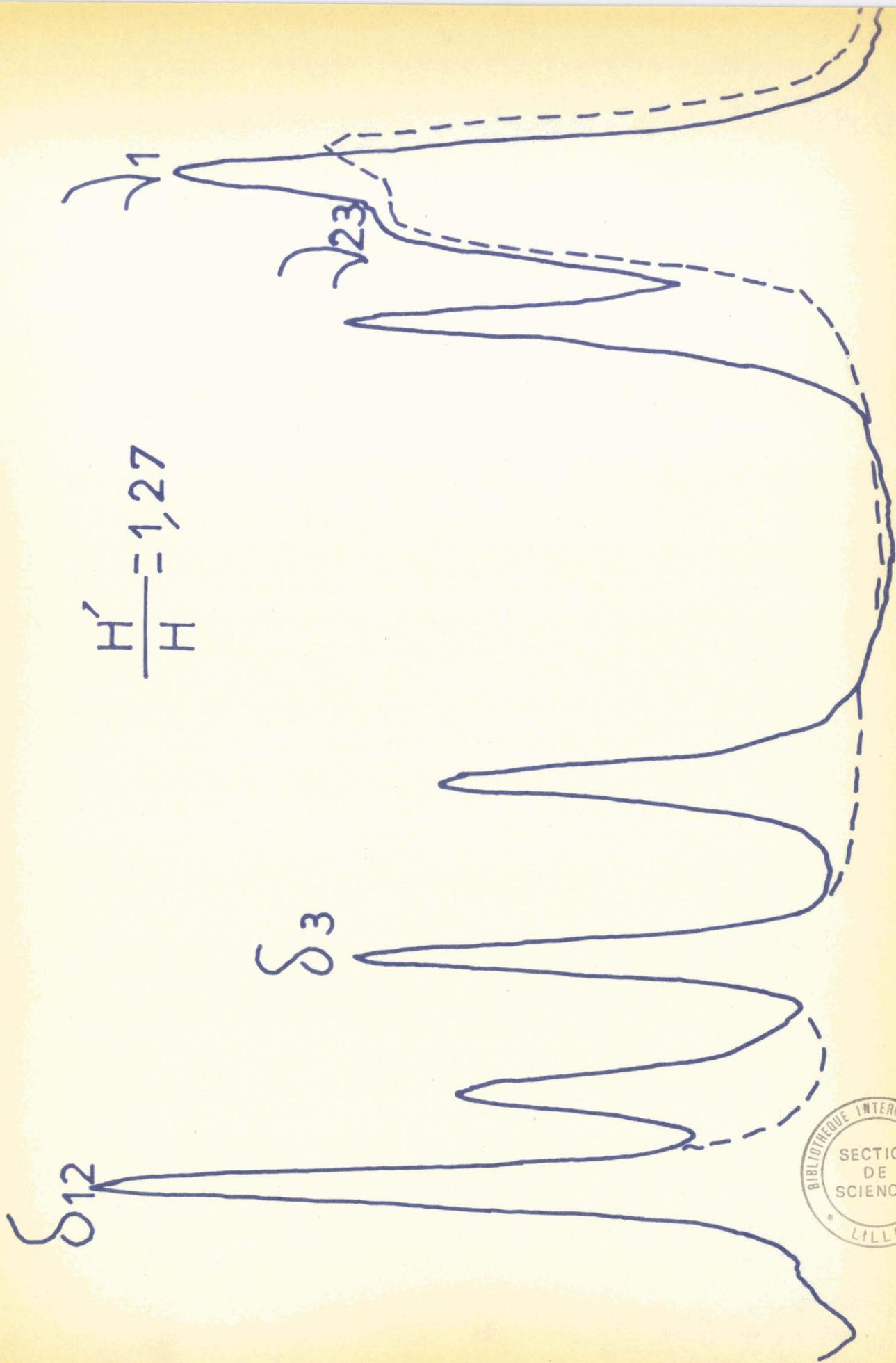
$$\frac{H \delta_3 \text{ P Cl}_3}{H \nu_1 \text{ C Cl}_4} = 1,00$$

pour un mélange équimoléculaire.

Des expériences faites en tubes identiques donnent  $\frac{H \delta_3 \text{ P Cl}_3}{H \nu_1 \text{ C Cl}_4}$  compris entre 1,09 et 1,20, et comme les volumes occupés par une molécule-gramme de chacun des corps sont 85,3 cm<sup>3</sup> pour P Cl<sub>3</sub> et 96,2 cm<sup>3</sup> pour C Cl<sub>4</sub>, nous trouverions pour le même nombre de molécules un rapport compris entre 0,96 et 1,07.



$$\frac{H'}{H} = 1,27$$



figg



ETUDE DES MELANGES DE As Cl<sub>3</sub> et C Cl<sub>4</sub>

La figure 10 montre le spectre d'un mélange équimoléculaire de As Cl<sub>3</sub> et C Cl<sub>4</sub>. Nous voyons que les raies des deux corps n'empiètent pas les unes sur les autres. Nous avons constaté que le rapport des hauteurs des raies  $\delta_{12}$  et  $\delta_3$  de As Cl<sub>3</sub>, est resté le même que pour le corps pur. Les hauteurs relatives des 3 raies  $\delta_{12}$ ,  $\delta_{345}$ ,  $\nu_1$  de C Cl<sub>4</sub> ne sont pas modifiées. Par contre la raie  $\nu_1$  de As Cl<sub>3</sub> s'est intensifiée : le rapport  $\frac{H \nu_1}{H \delta_{12}}$  a augmenté de 17 % par rapport à la valeur trouvée pour le corps pur.

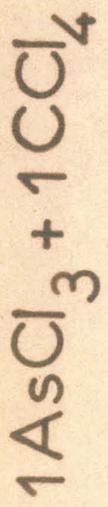
Cette variation est mise en évidence sur le dessin où nous avons fait figurer en — le doublet  $\nu_{23}$   $\nu_1$  d'un spectre de As Cl<sub>3</sub> qui aurait une raie  $\delta_{12}$  identique à celle du mélange.

Une étude analogue faite sur un mélange contenant 2 C Cl<sub>4</sub> pour 1 As Cl<sub>3</sub> donne pour le même rapport une augmentation de 25 %.

L'effet de solvant sur As Cl<sub>3</sub> est donc tout à fait analogue à celui observé pour les solutions de P Cl<sub>3</sub>.

L'indice de As Cl<sub>3</sub> est compris entre 1,59 et 1,60; celui de C Cl<sub>4</sub> est 1,46; le mélange 1 As Cl<sub>3</sub>, 1 C Cl<sub>4</sub> a un indice de 1,54. Dans ce mélange  $\frac{H \nu_1 C Cl_4}{H \delta_{12} As Cl_3}$  est compris entre 0,459 et 0,463.

Le mélange 1 As Cl<sub>3</sub>, 2 C Cl<sub>4</sub> a un indice de 1,51; dans ce mélange,  $\frac{H \nu_1 C Cl_4}{H \delta_{12} As Cl_3}$  est compris entre 0,922 et 0,932. Si nous divisons par le rapport  $\frac{N \text{ mol. de } C Cl_4}{N \text{ mol. de } As Cl_3}$



$\frac{H'}{H} = 1,17$

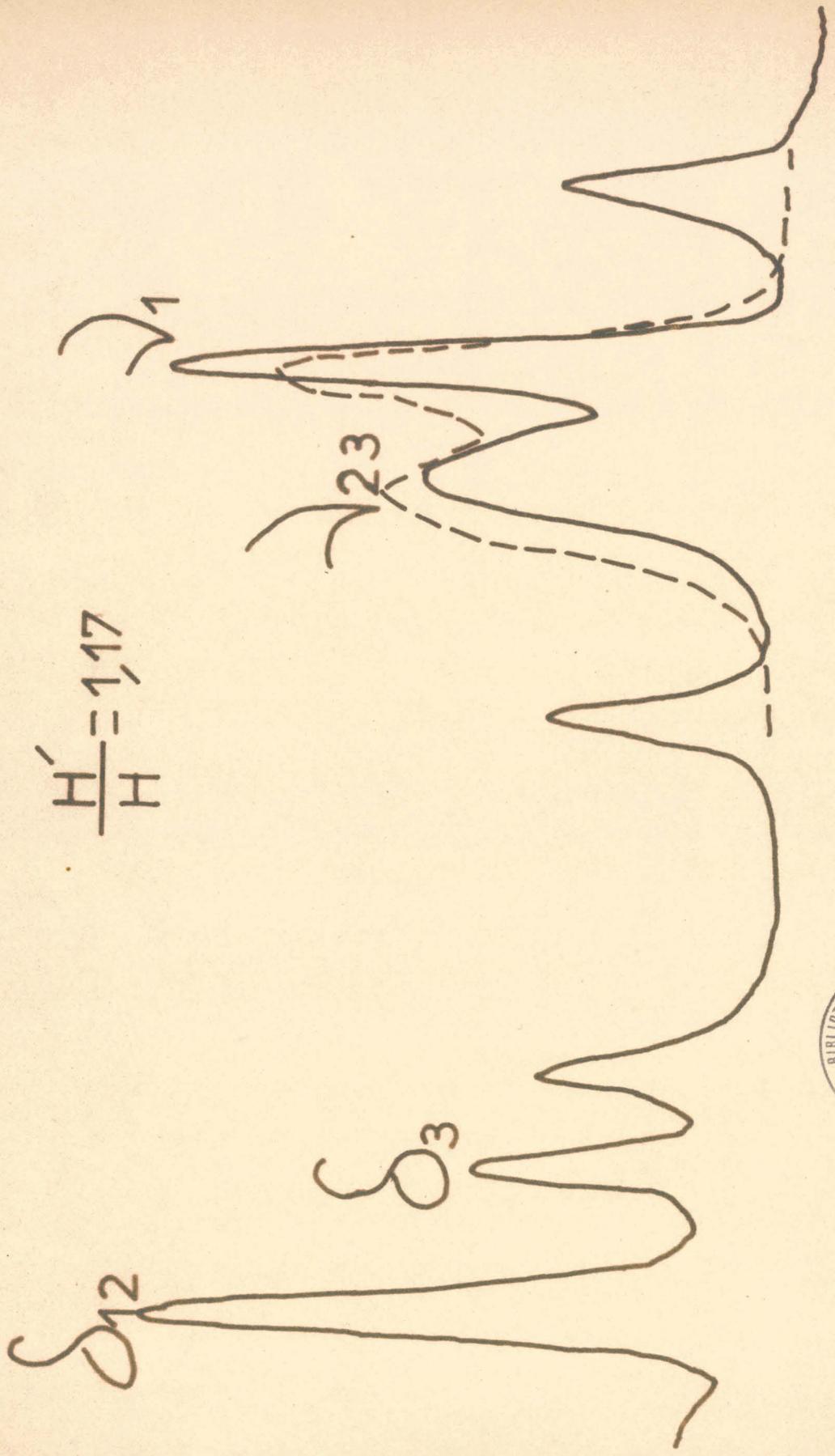


fig 10

nous trouvons un rapport compris entre 0,461 et 0,466, donc vraiment très peu différent de celui trouvé pour l'expérience précédente.

La comparaison faite en tubes séparés donne, après s'être ramenée à des nombres égaux de molécules, un rapport compris entre 0,394 et 0,417.

ETUDE DU MELANGE EQUIMOLECULAIRE DE As Cl<sub>3</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> :

A cause de l'intensification de l'excitatrice, observée chaque fois que nous utilisons le benzène comme solvant, nous avons peu de précision sur la mesure des fréquences de déformation de As Cl<sub>3</sub>. Il est par contre facile d'étudier le doublet de valence : nous constatons une intensification très nette de la raie  $\nu_1$  par rapport à  $\nu_{23}$ ; le rapport

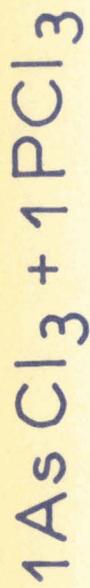
$$\frac{H \nu_1}{H \nu_{23}} \text{ a augmenté de } 17 \%$$

ETUDE DU MELANGE EQUIMOLECULAIRE DE As Cl<sub>3</sub> et P Cl<sub>3</sub>

La figure 11 montre l'enregistrement du spectre de ce mélange. Les raies  $\delta_{12}$  (189 cm<sup>-1</sup>) de P Cl<sub>3</sub>, et  $\delta_3$  (195 cm<sup>-1</sup>) de As Cl<sub>3</sub> se sont superposées puisque la largeur de la fente est de 6 cm<sup>-1</sup>.

Nous avons représenté par des ... un spectre de P Cl<sub>3</sub> pur qui aurait pour sa raie  $\delta_3$  la même hauteur que celle observée dans le mélange, et par --- un spectre de As Cl<sub>3</sub> pur qui aurait pour sa raie  $\delta_{12}$  la même hauteur que celle observée dans le mélange.

Nous voyons qu'ici encore, il y a une intensification des raies  $\nu_1$  des deux molécules A Cl<sub>3</sub> :



$$\frac{H'}{H} = 1,16 \text{ PCl}_3$$

$$\frac{H'}{H} = 1,30 \text{ AsCl}_3$$

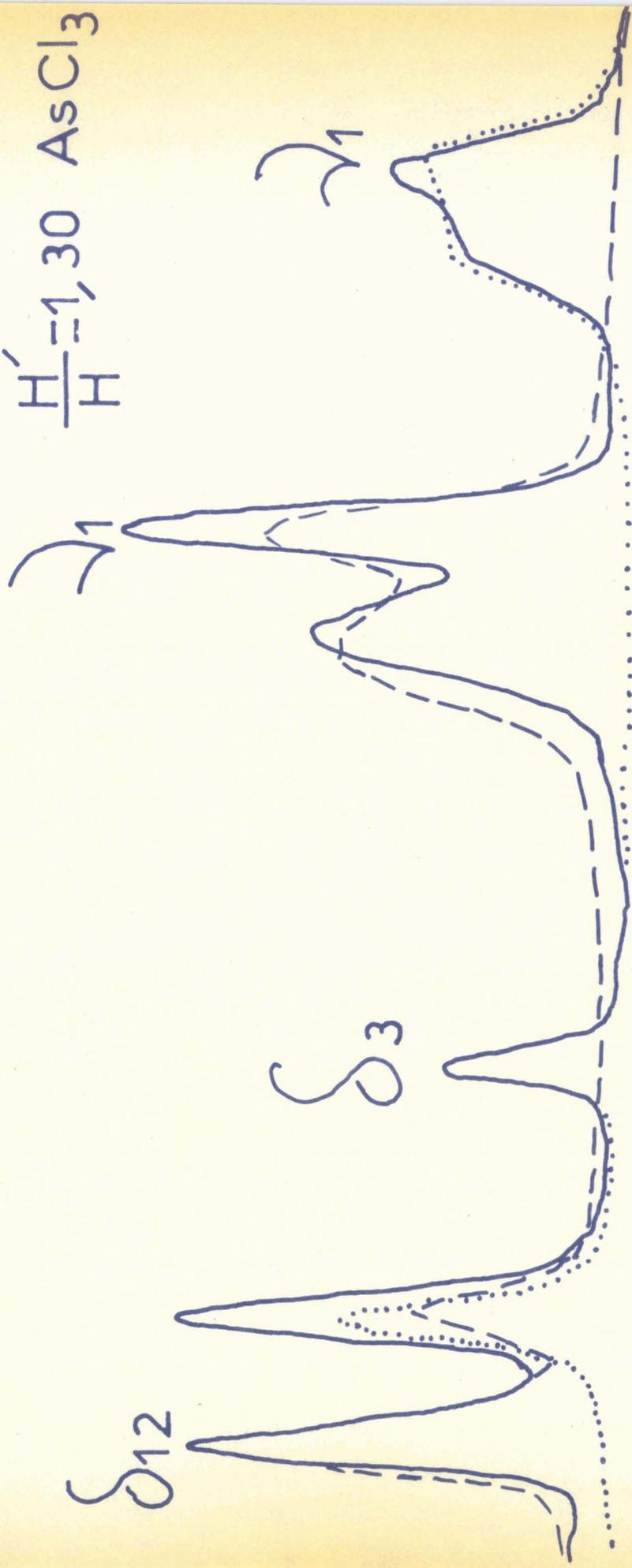


fig11

pour  $P Cl_3$ ,  $\frac{\delta_{12}}{\delta_3}$  a augmenté de 16 %

pour  $As Cl_3$ ,  $\frac{\delta_{12}}{\delta_3}$  a augmenté de 30 %

L'intensification de la fréquence  $\nu_1$ , n'est donc pas en relation avec une augmentation de l'indice du milieu puisqu'elle se produit à la fois pour  $P Cl_3$  et  $As Cl_3$ , alors que nous avons :  $n_{P Cl_3} < n_{\text{mélange}} < n_{As Cl_3}$

Pour ce mélange, on a trouvé pour les hauteurs des raies :

$\delta_{12} As Cl_3$	raies résultant de la juxtaposition		$\delta_3 As Cl_3$ $\delta_{12} P Cl_3$		$\delta_3 P Cl_3$
206 mm.			214 mm.		87 mm.

On a vu que pour les corps purs, on avait :

Pour  $P Cl_3$

$$\frac{H \delta_{12}}{H \delta_3} = 1,53$$

Pour  $As Cl_3$

$$\frac{H \delta_{12}}{H \delta_3} = 2,20$$

Si, comme nous l'avons observé dans les autres mélanges, il n'y a pas d'altération dans les fréquences de déformation, nous aurions :

$\delta_{12} P Cl_3$	133 mm.
$\delta_3 As Cl_3$	93 mm.

donc une somme de 226 mm.

La légère différence avec la valeur observée s'explique par le fait que les deux raies ne coïncident pas tout à fait.

Si, pour ce mélange équimoléculaire, nous calculons le rapport  $\frac{H \delta_3 As Cl_3}{H \delta_3 P Cl_3}$  nous trouvons 1,07

Dans les deux spectres de  $\text{As Cl}_3$  et  $\text{P Cl}_3$ , il y a peu de différence entre les intensités de leur fréquence  $\delta_3$  par contre la raie  $\delta_{12}$  de  $\text{As Cl}_3$  est 1,5 fois plus intense que celle de  $\text{P Cl}_3$ .

ETUDE DU MELANGE EQUIMOLECULAIRES DE  $\text{P Cl}_3$  et  $\text{P Br}_3$

Lorsque nous mélangeons  $\text{P Cl}_3$  et  $\text{P Br}_3$ , il se produit, le plus souvent immédiatement, avec une vitesse plus ou moins grande, un échange d'halogènes qui conduit à la formation de  $\text{P Cl}_2 \text{ Br}$  et  $\text{P Cl Br}_2$ , en équilibre avec des molécules inaltérées, mais il est arrivé plusieurs fois que la réaction ne débuté pas immédiatement, nous avons pu alors obtenir des spectres du liquide initial.

Comme le coefficient de transmission de  $\text{P Br}_3$  pur varie assez vite avec la longueur d'onde, nous ne comparerons entr'elles que des raies assez voisines.

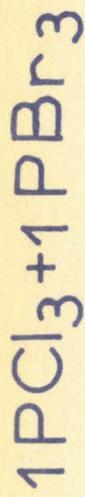
Nous avons pu vérifier que les rapports des hauteurs :

$$\frac{H \delta_{12} \text{ P Br}_3}{H \delta_3 \text{ P Br}_3} \quad \text{et} \quad \frac{H \delta_{12} \text{ P Cl}_3}{H \delta_3 \text{ P Cl}_3} \quad \text{ne subissaient}$$

pas d'altération lors dumélange. Nous ne pouvons pas comparer  $H \nu_1$  de  $\text{P Cl}_3$  à  $H \delta_3$  de  $\text{P Cl}_3$ , mais il est certain que la forme du doublet  $\nu_{23} \nu_1$  est profondément modifiée et que  $\nu_1$  est ici encore très nettement intensifiée (figure 12).

Nous avons constaté pour un nombre assez grand d'expériences que le rapport  $\frac{H \delta_3 \text{ P Cl}_3}{H \delta_3 \text{ P Br}_3}$  est compris entre 0,250 et 0,258.

Nous pouvons aussi remarquer que l'absorption



$$\frac{H'}{H} = 1,50$$

Réaction

non démarrée

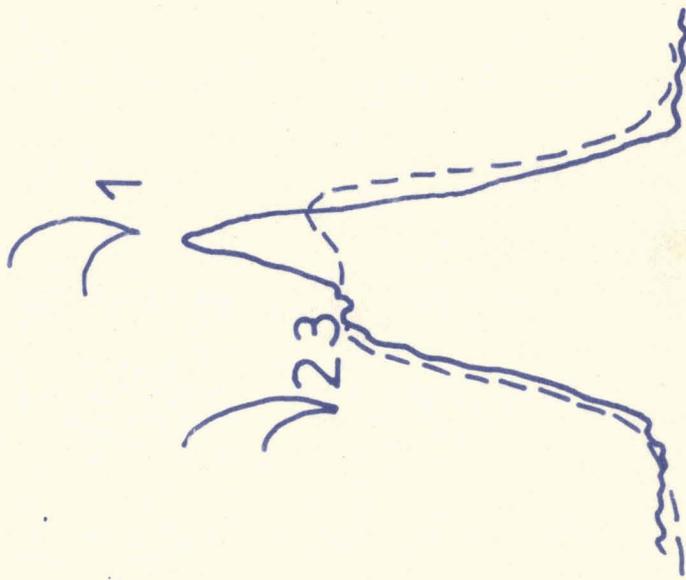


fig12

dûe à la présence de  $P Br_3$  n'empêche pas de comparer dans un même spectre les raies  $\delta_3$  suffisamment voisines de  $P Cl Br_2$ ,  $P Cl_2 Br$ ,  $P Cl_3$ .

Mais la disparition de  $P Br_3$  d'un mélange peut correspondre à une intensification de tout le spectre dans la région de ces mêmes fréquences. Il serait donc intéressant de pouvoir suivre la variation du coefficient de transmission du liquide pendant l'établissement de l'équilibre.

ETUDE DES SOLUTIONS DE  $P Br_3$  DANS LE BENZENE ET LE  
TETRACHLORURE DE CARBONE

Les variations du coefficient de transmission en fonction de la longueur d'onde deviennent faibles dans les solutions contenant soit 1  $P Br_3$  pour 4  $C Cl_4$ , soit 1  $P Br_3$  pour 4  $C_6H_6$ ; nous pouvons donc y étudier le rapport  $\frac{H \sqrt{1}}{H \delta_3}$  pour  $P Br_3$ . Nous pouvons donc affirmer que la variation par rapport à la valeur trouvée pour le corps pur ne dépasse pas 10 % et est de l'ordre de la précision à attendre de la mesure. Dans le cas du tétrachlorure de carbone, ce serait peut-être une légère diminution. Un effet de solvant comparable à celui trouvé pour  $P Cl_3$  et  $As Cl_3$  n'a donc pas pu être mis en évidence.

CONCLUSIONS :

Nous avons montré qu'en milieu non ionisant les fréquences de déformation des molécules  $P Cl_3$ ,  $As Cl_3$ ,  $P Br_3$ , ne subissent pas de modifications par effet de solvant et peuvent servir pour un dosage quantitatif de ces molécules. Par contre, pour les deux corps  $P Cl_3$  et  $As Cl_3$ , la raie  $\nu_1$  s'intensifie d'autant plus que l'on augmente la dilution. Cet effet ne se manifeste pratiquement pas pour  $P Br_3$ . Des expériences en cours semblent confirmer cette différence entre le Cl et le Br.

Des mesures d'indice, de coefficient d'absorption de coefficient de diffusion, seront utilisées ultérieurement pour l'étude d'ensemble des composés polyhalogénés mixtes des éléments de la famille du P

Si on compare la raie  $\delta_3$  des molécules  $P Cl_3$ ,  $As Cl_3$ ,  $P Br_3$ , on peut dire que l'intensité de cette raie ne varie pas beaucoup avec la nature de l'atome central mais qu'elle devient environ 4 fois plus intense quand on remplace l'halogène Cl par Br.