

DEVOIR DE SYNTHÈSE DE CHIMIE GÉNÉRALE
1^{er} SEMESTRE

Exercice 1 : Liaison chimique

I. L'association du brome et du Fluor peut conduire aux molécules BrF_3 et BrF_5 .

1. En appliquant le modèle V.S.E.P.R, déterminer pour chaque molécule le groupe Gillespie et la géométrie correspondante.
2. Pourquoi ClBr_3 existe alors que FBr_3 n'existe pas?

II. Le brome est susceptible de donner l'ion BrO_4^- .

1. Donner une représentation de Lewis cet ion en accord avec la règle de l'octet.
2. Le brome peut former des liaisons doubles avec l'oxygène et dépasser la règle de l'octet.
 - a. Expliquer pourquoi ce dépassement est possible.
 - b. Donner les formes mésomères de cet ion et déduire sa forme hybride.
 - c. Donner la géométrie de cet ion et déduire la valeur de l'angle $\text{O}\widehat{\text{Br}}\text{O}$.

III. On considère à 25°C et sous 1 bar les trois tétrahalogénures de carbone suivants : CCl_4 , CBr_4 et CI_4 .

1. Quelles sont les interactions intermoléculaires de ces composés. Justifier votre réponse.
2. Classer par ordre croissant les températures de fusion T_f de ces composés. Justifier votre réponse.
3. Comparer la solubilité de CBr_4 dans CHCl_3 et dans CCl_4 ? Justifier votre réponse.
4. Comparer la miscibilité avec l'eau de CHCl_3 et $\text{H}_3\text{C-OH}$.

On donne : 1H , 6C , 8O , 9F , 15P , 17Cl , 35Br , 53I .

Exercice 2 : Théorie du champ cristallin

L'ion manganèse ($Z=25$), en présence de ligands, forme des ions complexes octaédriques.

1. Préciser pourquoi, dans un complexe octaédrique, les orbitales d sont séparées en deux groupes d'énergies différentes.
2. Les ions manganèse donnent avec l'eau et les ions cyanure les complexes octaédriques suivants : $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$. Donner leurs noms systématiques.
3. Les énergies d'éclatement des champs octaédriques sont $\Delta_o = 359 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta'_o = 251 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et l'énergie d'appariement de deux électrons dans Mn^{3+} est $P = 301 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
 - a. Attribuer chaque énergie d'éclatement au complexe correspondant. Justifier.
 - b. Représenter le remplissage des niveaux électroniques 3d des ions complexes.
 - c. Donner la configuration de ces complexes.
 - d. Indiquer les propriétés magnétiques des complexes étudiés et exprimer leurs moments magnétiques en fonction de magnétons de Bohr.
 - e. Calculer l'ESCC pour les deux complexes.

Exercice 3 : Cristallographie

Le ${}_{26}\text{Fe}_\alpha$ cristallise dans le système cubique de paramètre $a = 2,886 \text{ \AA}$.

1. Représenter :

- a. Les rangées $[100]$, $[221]$ et $[1\bar{1}1]$.
- b. Les plans réticulaires (220) , (110) et $(0\bar{1}1)$ de diffraction de Fe_α .
- c. Donner les coordonnées de la rangée d'intersection des plans (110) et $(0\bar{1}1)$.
- d. Dédire le mode de réseau et calculer la multiplicité de cet élément Fe_α .

2. On étudie maintenant le ${}_{26}\text{Fe}_\gamma$ qui appartient au réseau cubique à faces centrées, on obtient un cristal de paramètre $a = 3,60 \text{ \AA}$.

- a. Donner la condition de diffraction sur les indices de Miller.
- b. Dédire parmi les plans suivants : (100) , (111) , (210) , (200) , (211) et (220) ceux qui répondent à la condition de diffraction.
- c. Calculer la distance inter-réticulaire de ces plans.
- d. Calculer les angles pour la diffraction précédente si la longueur d'onde employée est $\lambda = 1,936 \text{ \AA}$.
- e. Calculer la densité de ce cristal sachant que sa masse atomique vaut 56 g.mol^{-1} .

On donne : $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Bon courage