

N. B. Le sujet comporte deux pages

**EXERCICE N°1 (7 points)**

A/ L'arsenic  ${}_{33}\text{As}$  peut donner les bromures  $\text{AsBr}_3$  et  $\text{AsBr}_5$ .

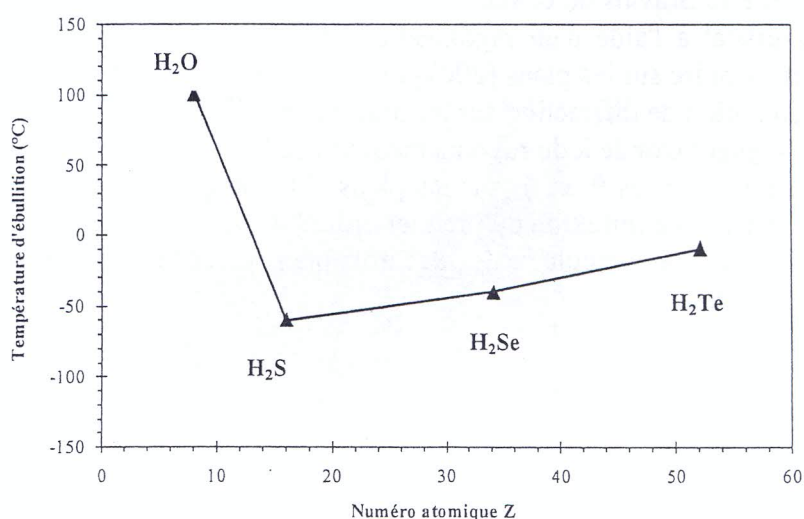
- 1) Représenter selon Lewis chacun de ces bromures.
- 2) Déduire leurs géométries selon la méthode VSEPR.
- 3) Peut-on obtenir des bromures similaires avec l'azote  $\text{NBr}_3$  et  $\text{NBr}_5$ ? justifier.
- 4) On considère les molécules  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$  et  $\text{AsBr}_3$ .
  - a) Donner la géométrie de ces espèces.
  - b) Comparer en justifiant les angles  $\text{F}\hat{\text{A}}\text{S}\text{F}$ ,  $\text{Cl}\hat{\text{A}}\text{S}\text{Cl}$  et  $\text{Br}\hat{\text{A}}\text{S}\text{Br}$ .
- 5) L'arsenic est susceptible de donner l'ion  $\text{AsO}_4^{3-}$ .
  - a) Représenter selon Lewis cet ion.
  - b) Donner les formes mésomères de cet ion et déduire sa forme hybride.

B/ La figure ci-dessous représente l'évolution de la température d'ébullition des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  et  $\text{H}_2\text{Te}$ .

- 1) Quelles sont les interactions intermoléculaires présentes dans ces quatre molécules.
- 2) Déduire la ou les molécules protiques.
- 3) Justifier la valeur élevée de la température d'ébullition de  $\text{H}_2\text{O}$  par rapport aux trois autres molécules.
- 4) Commenter l'évolution de la température d'ébullition pour les molécules  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  et  $\text{H}_2\text{Te}$ .

On donne :

${}_1\text{H}$ ;  ${}_7\text{N}$ ;  ${}_8\text{O}$ ;  ${}_9\text{F}$ ;  ${}_{16}\text{S}$ ;  ${}_{17}\text{Cl}$ ;  ${}_{33}\text{As}$ ;  ${}_{34}\text{Se}$ ;  ${}_{35}\text{Br}$ ;  ${}_{52}\text{Te}$ .



Evolution de la température d'ébullition des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  et  $\text{H}_2\text{Te}$ .

## EXERCICE N°2 (7 points)

L'ion  $_{27}\text{Co}^{3+}$  donne avec  $\text{NO}_2^-$  un complexe octaédrique diamagnétique "A".

- 1) Donner la formule chimique ainsi que le nom du complexe "A".
- 2) Calculer le moment magnétique du complexe "A" et conclure sur la nature du ligand  $\text{NO}_2^-$ .
- 3) Donner la répartition des électrons "d" du complexe "A" sur les niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ .
- 4) Donner l'expression de l'énergie de stabilisation du champ cristallin  $E_{\text{SCC}}(\text{A})$  du complexe "A".
- 5) Le complexe "A" donne à la solution aqueuse une coloration spécifique. Calculer la longueur d'onde  $\lambda$  de la radiation absorbée sachant que l'éclatement du champ est  $\Delta_0(\text{A}) = 168 \text{ kJmol}^{-1}$ .
- 6) On remplace les six ligands  $\text{NO}_2^-$  par deux  $\text{Cl}^-$  et quatre  $\text{NH}_3$ . On obtient un nouveau complexe "B".
  - a) Ecrire la réaction de formation du complexe octaédrique "B" et donner son nom.
  - b) Que devient la nouvelle répartition des électrons "d" sur les niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ , si l'on suppose que  $\Delta_0(\text{B}) < P(\text{B})$ ?
  - c) Donner l'expression de l'énergie de stabilisation du champ cristallin  $E_{\text{SCC}}(\text{B})$  du complexe "B".
  - d) Donner les représentations spatiales possibles du complexe "B" en précisant le caractère polaire ou apolaire.

On donne :

$_{27}\text{Co}$ ;  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ .  $\Delta_0$  = intensité du champ cristallin ;  
 $P$  = énergie d'appariement des électrons.

## EXERCICE N°3 (6 points)

La maille élémentaire d'un cristal occupe un volume de  $67,42 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Le corps simple considéré cristallise dans le système cubique, sa masse atomique est  $197,2 \text{ g.mol}^{-1}$  et sa masse volumique est  $\rho = 19,32 \text{ g.cm}^{-3}$ .

- 1) Déterminer le paramètre "a" de la maille.
- 2) Quel est le réseau de Bravais du cristal?
- 3) On étudie ce cristal à l'aide d'un rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda$ . On trouve une réflexion du premier ordre sur les plans (200) pour une incidence  $\theta_1 = 22^\circ 13'$ .
  - a) Quelle est la condition de diffraction sur les indices de Miller?
  - b) Quelle est la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement utilisé?
  - c) Quelles sont les incidences  $\theta_2$  et  $\theta_3$  sur les plans (111) et (220) pour lesquelles, le même rayonnement  $\lambda$  donnera une réflexion du premier ordre?
  - d) Calculer la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  des trois plans précédents. Interpréter les résultats à l'aide d'un schéma clair.

On donne :

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

*Bon courage*