

Section: PC1  
Epreuve: Chimie Générale  
Date: 17 Décembre 2016

Durée: 2 Heures

**On Donne** ( $1\text{H}$ ,  $5\text{B}$ ,  $6\text{C}$ ,  $7\text{N}$ ,  $8\text{O}$ ,  $9\text{F}$ ,  $15\text{P}$ ,  $16\text{S}$ ,  $17\text{Cl}$ ) et ( $\chi_{\text{P}} = 2,2$  ;  $\chi_{\text{H}} = 2,2$  ;  $\chi_{\text{Cl}} = 3,16$ )

**EXERCICE N°1**

I)

- 1) Représenter les schémas de Lewis les plus stables et donner, les géométries respectifs des espèces suivants:  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SN}$ ,  $\text{NFS}$ ,  $\text{SF}_5^+$ ,  $\text{S}_3^{2-}$ .
- 2) Classer les espèces suivantes par ordre décroissante de longueur de liaison d(S O):  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ .
- 3) Dans  $\text{H}_2\text{CO}$ , l'angle H-C-H est égal à  $116^\circ$ , alors que l'angle H-C=O vaut  $122^\circ$ . Expliquer.
- 4) Etudier la polarité du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  et du trioxyde de soufre  $\text{SO}_3$ .

II)

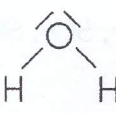
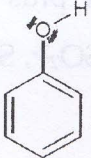
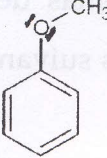
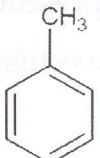
- 1) Dans l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HOCO}_2^-$ , on détermine deux longueurs de liaison carbone-oxygène: 124 pm et 131 pm. Donner la raison pour laquelle il n'y a que deux valeurs et attribuer ces longueurs aux liaisons que vous mettrez en évidence sur des représentations de Lewis.
- 2) Déterminer, les représentations de Lewis des molécules  $\text{BCl}_3$  et  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ . Les deux molécules précédentes réagissent facilement pour donner le composé  $[\text{Cl}_3\text{BP}(\text{CH}_3)_3]$ . Pourquoi une liaison s'établit-elle facilement entre les atomes de bore et de phosphore ?
- 3) On considère la molécule  $\text{PH}_3\text{Cl}_2$ .
  - a) Que peut-on dire du moment dipolaire de la liaison P-H par rapport au moment dipolaire de la liaison P-Cl ?

b) On considère que les angles de liaisons sont ceux de la figure géométrique parfaite. Montrer qu'en plaçant différemment les atomes de H et de Cl dans la figure on peut former trois isomères de position ayant chacun des moments dipolaires différents.

c) Donner l'expression du moment dipolaire total de chacun de ces trois isomères en fonction du moment dipolaire de la liaison P-Cl:  $\mu_{\text{P-Cl}}$ .

### III)

Soit les quatre solvants suivants: l'eau, le phénol, le méthoxybenzène et le toluène

Solvant	Eau	Phénol	Méthoxybenzène	Toluène
Schéma de Lewis				

- 1) Etudier la polarité et la proticité de ces solvants.
- 2) Expliquer la différence de solubilité dans l'eau à 25°C du toluène (0,5 g.L<sup>-1</sup>) et du phénol (90 g.L<sup>-1</sup>)
- 3) Comparer, en justifiant votre réponse, les températures d'ébullition du toluène, du phénol et du méthoxybenzène.

### EXERCICE N°2

Pour étudier la formation des liaisons dans quelques molécules homonucléaires de type A<sub>2</sub> et hétéronucléaire de type AH<sub>2</sub> (A est un élément de la 2<sup>ème</sup> période), on va considérer la méthode des combinaisons linéaires de orbitales moléculaires.

#### I)

- 1) Lors de l'interaction des orbitales atomiques (OA) s-s, p-p et s-p, il se forme des orbitales moléculaires (OM). Expliquer en donnant pour chaque cas le type de recouvrement, la nature de la liaison, le type de l'OM et la représentation schématique sur (oxyz).
- 2) Construire le ou les diagramme (s) des orbitales moléculaires correspondants aux molécules diatomiques de type A<sub>2</sub>.

- 3) Sans établir de diagramme, donner les configurations électroniques des molécules  $B_2$ ,  $C_2$ , et  $N_2$ .
- 4) En déduire les indices de liaison correspondants et la nature de(s) liaison(s) dans chaque cas.
- 5) Discuter la stabilité de  $N_2^+$  et  $N_2^{2-}$  par rapport à celle de  $N_2$ .
- 6) On donne les valeurs des énergies de liaisons suivantes : 585, 288 et 942  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Attribuer, en justifiant, ces valeurs aux molécules  $B_2$ ,  $C_2$ , et  $N_2$ .
- 7) Soit la molécule d'oxygène. Quel sera l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison de  $O_2$ .
- 8) Citer parmi les molécules  $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$  et  $O_2$ , celle(s) qui prouve(nt) l'insuffisance de la théorie de Lewis. Justifier.

## II)

On considère la molécule  $H_2O$ .

- 1) Quelles sont les orbitales atomiques de valence engagées dans la formation de  $H_2O$ .
- 2)  $xoy$  et  $yozy$  sont deux plans de symétrie de cette molécule. Donner une représentation schématique de  $H_2O$  dans un repère ( $oxyz$ ).
- 3) Proposer deux fragments judicieusement choisis pour l'établissement du diagramme d'OM de  $H_2O$ . Justifier.
- 4) Discuter l'interaction de l'OA  $2p_x$  de l'oxygène avec les orbitales du fragment  $H_2$ . En déduire la nature de l'OM qui en résulte.

**Bonne chance**