

Section: PC1

Epreuve: Chimie générale

Date: 12 Décembre 2018

Durée: 2h

EXERCICE N°1:

Dans le groupe de l'azote, on trouve le phosphore *P*, l'arsenic *As* et l'antimoine *Sb*.

1) L'arsenic peut donner deux bromures: AsBr_3 et AsBr_5 .

Représenter, selon Lewis, la formule de chacun d'eux. Peut-on obtenir les mêmes bromures avec l'azote et le phosphore ? Justifier.

2) Donner la représentation spatiale de chaque bromure d'arsenic, en utilisant la théorie VSEPR.

3) L'arsenic est susceptible de donner des ions arsénite AsO_3^{3-} et arséniate AsO_4^{3-} . Donner la représentation de Lewis la plus stable de chacun de ces ions, sachant que chacun des atomes d'oxygène n'est lié qu'à l'atome d'arsenic.

4) Dans chacun de ces deux ions, les liaisons As-O ont la même longueur, mais elles sont de longueur différente d'un ion à l'autre.

a) Expliquer pourquoi ?

b) Pour quelle ion arsénite AsO_3^{3-} ou arséniate AsO_4^{3-} , la longueur de liaison As-O est plus courte.

5) Le composé AsBr_2Cl_3 peut exister sous trois formes stéréoisomères (selon la position des trois chlores).

a) Donner la géométrie de chaque stéréoisomère ?

b) En considérant que les angles de liaisons sont ceux de la figure géométrique parfaite, calculez le moment dipolaire moléculaire de chaque stéréoisomère.

($\mu_{\text{As-Br}} = 1,3 \text{ D}$; $\mu_{\text{As-Cl}} = 1,6 \text{ D}$).

Données : N ($Z = 7$) ; O ($Z = 8$) ; P ($Z = 15$) ; Cl ($Z = 17$) ; As ($Z = 33$) ; Br ($Z = 35$).

EXERCICE N°2:

A- 1) En présence de dihydrogène, le monoxyde de carbone donne le formaldéhyde H_2CO .

a) Etablir la structure de Lewis de H_2CO .

b) Préciser la géométrie de H_2CO .

2) Expliquer pourquoi H_2OC (O : atome central) ne se forme pas.

3) Les composés Cl_2CO (phosgène) et F_2CO (fluorophosgène) ont la même forme que H_2CO . Comparer les angles de liaison H-C-H , F-C-F et Cl-C-Cl .

4) L'addition d'une deuxième molécule d'hydrogène conduit au méthanol $\text{CH}_3\text{-OH}$. La température d'ébullition du méthanol est de 65°C et celle de $\text{CH}_3\text{-SH}$ (thiométhanol) est de $5,95^\circ\text{C}$. Expliquer cette différence.

5) Rappeler brièvement ce qu'est une liaison hydrogène (conditions d'existence, ordre de grandeur de l'énergie). Vous donnerez deux exemples de liaison hydrogène en milieu liquide.

6) Etudier la polarité et la proticité de ces quatre composés: Cl_2CO , H_2CO , $\text{CH}_3\text{-OH}$ et CO_2 (justifier).

7) Classer selon un ordre croissant la solubilité de ces trois composés (Cl_2CO , H_2CO , $\text{CH}_3\text{-OH}$) dans l'eau. Justifier votre réponse

B- Soit la molécule du monoxyde de carbone CO .

1) Etablir une structure de Lewis et donner la ou les forme(s) mésomère(s) possible(s).

2) Le moment dipolaire μ_{CO} est de $0,11 \text{ D}$ et la distance d_{CO} est de $1,13 \text{ \AA}$. Calculer la charge portée par chaque atome.

3) Etablir le diagramme des orbitales moléculaires de CO .

4) En déduire:

a) la configuration électronique,

b) l'indice de liaison,

c) la nature de(s) liaison(s).

5) Sans tracer d'autres diagrammes,

a) donner les configurations électroniques des ions moléculaires, CO^+ et CO^- .

b) comparer les longueurs de liaison et les énergies de dissociation des espèces, CO , CO^+ et CO^- .

- c) comparer la stabilité de CO , CO^+ et CO^- . Justifier votre réponse.
- 6) Ecrire la configuration électronique correspondant à un état excité de la molécule CO pour lequel la longueur de liaison est plus grande que dans l'état fondamental.
- 7) A l'aide des diagrammes d'orbitales moléculaires:
- a) comparer le premier potentiel d'ionisation (PI_1) de CO à celui de O ? (expliquer).
 - b) comparer le premier potentiel d'ionisation (PI_1) de CO^{2+} à celui de O ? (expliquer).

Données :

- *Electronégativités* : $\chi(\text{O})=3,5$; $\chi(\text{F})=4$; $\chi(\text{Cl})=3$; $\chi(\text{H})=2,2$.
- *Masses molaires atomiques (g/mol)* : $M(\text{O})=16$; $M(\text{S})=32$.
- $Z(\text{C})=6$; $Z(\text{O})=8$; $Z(\text{F})=9$; $Z(\text{Cl})=17$
- $1 \text{ D} = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
- *Oxygène* : $E_{2s} = -32,4 \text{ eV}$; $E_{2p} = -15,9 \text{ eV}$
- *Carbone* : $E_{2s} = -19,4 \text{ eV}$; $E_{2p} = -10,7 \text{ eV}$

Bonne chance