

## L'or en catalyse homogène

1. Les trois règles nécessaires pour établir la configuration électronique d'un élément dans son état fondamental sont :

- Règle de Klechkowski : Le remplissage des orbitales se fait par ordre de  $(n+l)$  croissant. Si  $(n+l)$  identiques, on commence par le plus petit  $n$ .
- Principe d'exclusion de Pauli : Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas être décrits par le même quadruplet de nombres quantiques  $(n, l, m_l, m_s)$ . Donc une orbitale ne peut pas contenir plus de deux électrons, de spins opposés. §
- Règle de Hund : Lorsqu'on doit placer des électrons sur des orbitales dégénérées, on les place de manière à avoir le maximum de spins parallèles.

2. Au:  $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

On retrouve que le numéro atomique du xénon est  $Z(\text{Xe}) = 54$  : Le xénon est le gaz rare de la cinquième période :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$

donc  $Z(\text{Au}) = 54 + 14 + 10 + 1 = 79$

La configuration électronique attendue d'après le remplissage de Klechkowski serait :  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^2$

La configuration électronique effectivement observée maximise la stabilité car la sous-couche 5d est saturée.

3. Définition : Les électrons de valence sont ceux qui peuplent la couche de plus grand nombre principal  $n$  ainsi que ceux qui peuplent les sous-couches en cours de remplissage.

$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$  On a donc un électron de valence : Le nombre d'oxydation le plus probable est donc +1 qui correspond à la perte de cet électron de valence.

4. Maille cristalline cfc :

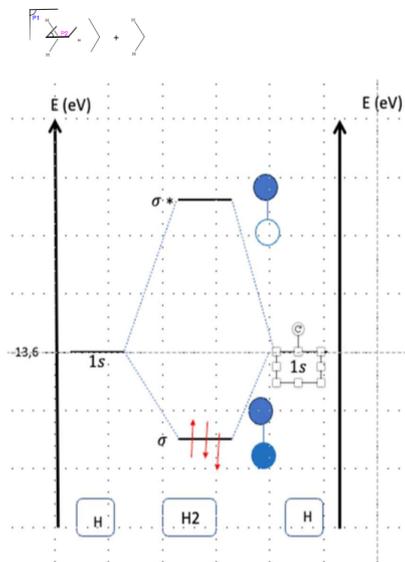
- Population de la maille :  $P(\text{Au}) = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ .
- Condition de tangence selon la diagonale d'une face :  $a\sqrt{2} = 4R$ .
- Masse volumique :  $\rho = P(\text{Au})M(\text{Au}) / (N_A \cdot a^3)$  En exprimant le paramètre de maille  $a$  en

fonction de  $R_{\text{Au}} = R$ , on trouve :

$$\rho = P(\text{Au})M(\text{Au})\sqrt{2}^3 / (N_A \cdot (4R)^3)$$

AN :  $\rho = 1,94 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \gg 1000$  donc l'or est un métal très dense.

5.



6. La configuration du carbone s'écrit :  $C 1s^2 2s^2 2p^2$

On doit prendre en compte les 4 OA de valence du carbone et les OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$  du fragment  $H_2$ . On a donc 6 orbitales à combiner qui donnent naissance à 6 OM.

— On voit sur la figure 2 que le critère énergétique est vérifié : aucune orbitale de fragment ne reste à son niveau d'énergie initial (dans les hautes ou basses énergies).

— Pour faire l'analyse des recouvrements, on peut utiliser le plan  $yOz$  qui contient  $CH_2$  et le plan  $xOz$ . Ces deux plans sont éléments de symétrie des fragments et de  $CH_2$ .

	$\sigma$	$\sigma^*$	2s	2px	2py	2pz
P2 ( $xOz$ )	S	AS	S	S	AS	S
P1 ( $yOz$ )	S	S	S	AS	S	S

Bilans des interactions :

— une interaction à 3 orbitales de fragment :  $\sigma$ , 2s, 2pz

— une interaction à 2 orbitales de fragment :  $\sigma^*$ , 2py

— une interaction à 1 orbitales de fragment : 2px

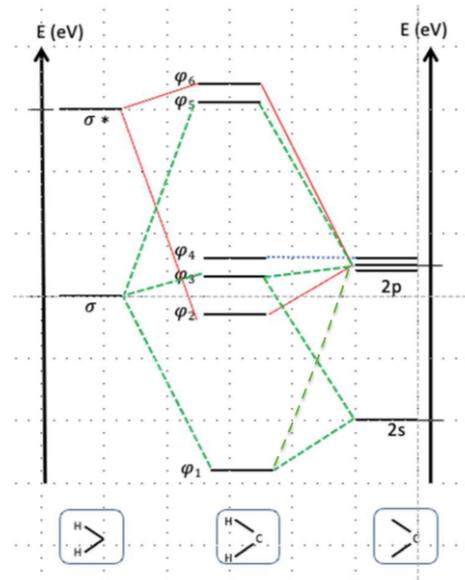
7. On doit placer 4 (C) + 2 ( $H_2$ ) = 6 électrons de valence.

On utilise les règles de Klechkowski, et Pauli :  $\varphi_1^2 \varphi_2^2 \varphi_3^2$

8.

D'après les dessins,  $\varphi_3$  et  $\varphi_5$  sont issues de la combinaison entre 2s, 2pz, et  $\sigma$  (il manque la  $\varphi_1$ )

On en déduit que  $\varphi_4$  est la non liante issue de 2px et que  $\varphi_2$  et  $\varphi_6$  sont issues de l'interaction entre  $\sigma^*$  et 2py.



$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$
				Sûrement fausse devrait être antiliante C—H mais apparaît non liante	
Liante C—H	Liante C—H	Non liante	Non liante		Antiliante C—H

9. Si on s'en réfère aux deux plans de symétrie suivant on peut établir les propriétés de symétrie suivantes pour analyser les recouvrements :

	$\varphi 1$	$\varphi 2$	$\varphi 3$	$\varphi 4$	$\varphi 5$	$\varphi 6$
P1	S	S	S	AS	S	S
P2	S	AS	S	S	S	AS

On pourrait avoir : une interactions à 6OM  $\varphi 1, \varphi 3$  et  $\varphi 5$  sur chacun des deux fragments

une interaction à 4 OM  $\varphi 2$  et  $\varphi 6$

une interaction à 2 OM  $\varphi 4$

On peut remarquer que  $\varphi 1$  et  $\varphi 5$  sont des liaisons essentiellement CH liantes et antiliantes et ne vont pas participer à la création de liaisons C—C.

• De même  $\varphi 2$  et  $\varphi 6$ .

10. Si on admet que le diagramme fourni en figure 3 est correctement décrit par des interactions à deux orbitales, on reconnaît les interactions suivantes :

	$\varphi 1$ avec $\varphi 1$	$\varphi 2$ avec $\varphi 2$	$\varphi 3$ avec $\varphi 3$	$\varphi 4$ avec $\varphi 4$	$\varphi 5$ avec $\varphi 5$	$\varphi 6$ avec $\varphi 6$
En phase	$\varphi 1$	$\varphi 3$	$\varphi 4$	$\varphi 6$	x	X
En opposition de phase	$\varphi 2$	$\varphi 5$	x	$\varphi 7$	x	x

11. Ces deux OM  $\Phi 6$  et  $\Phi 7$ , sont bien obtenues par recouvrement latéral de l'OM non liante  $\varphi 4$ . D'où l'appellation  $\pi$ .

12.

Dans l'éthène, il y a  $2 \times 4 + 4 = 12$  électrons de valence. L'OM  $\pi$   $\Phi 6$  est la HO.  $\Phi 7$  est la BV.

La HO est à l'origine de l'interaction de donation (doublet disponible du ligand d'hapticité 2) avec l'orbitale  $d_{z^2}$  sur l'or.

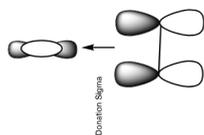
La configuration électronique de l'or (I) est en  $5d^{10}$ . Ses orbitales de valence sont saturées et il ne devrait pas y avoir d'interactions de donation avec la HO du ligand, l'OM  $\pi$ , qui provoque un transfert d'électrons du ligand vers le métal.

13.

En rouge : la donation entre la HO de l'éthène et avec  $6s$   $d_{z^2}$  vacante sur Au:

On obtient :

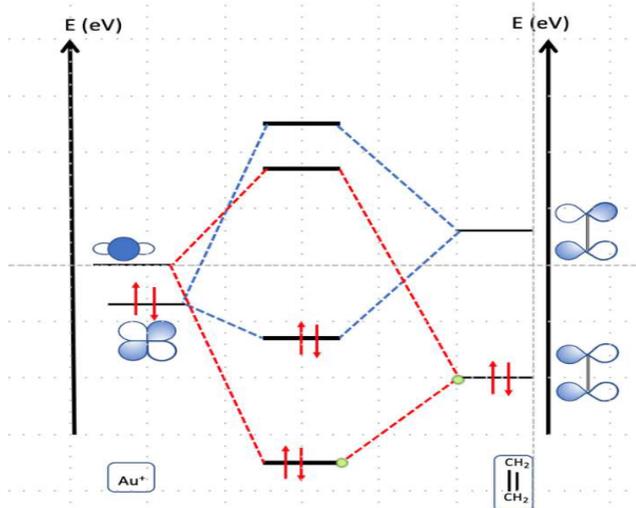
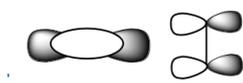
Une Sigma liante :



Elle est plus :

développée sur le ligand mais présente un développement non nul sur le métal, signe du transfert d'électrons du ligand vers le métal.

Une Sigma anti-liante



En bleu : la rétro-donation entre la BV de Une OM  $\pi$  antiliante :  
l'éthène et l'OA pleine d'yz de Au:  
On obtient :  
Une OM  $\pi$  liante :



qui occasionne un transfert d'électrons métal-ligand : c'est la rétrodonation

**L'éthène est un ligand sigma donneur et  $\pi$  accepteur**

**14.**

**L'interaction de donation, si elle renforce la liaison métal-ligand, affaiblit la liaison C=C car il y a transfert d'électrons d'une orbitale liante du dérivé éthylénique vers le métal.**

**Quant à l'interaction de rétrodonation, elle accroît la densité électronique sur une orbitale antiliante du ligand donc elle affaiblit aussi la liaison multiple.**

**Les dérivés éthyléniques coordonnés voient donc leur réactivité changer et peuvent alors subir l'attaque de nucléophiles comme cela est mentionné dans le passage indiqué.**

# Les complexes du zinc en solution aqueuse

1.



Expression de la constante globale de formation  $\beta_n$  :

$$\beta_n = \frac{a_{[\text{Zn}(\text{OH})_n]_{(aq)}^{2-n, \acute{e}q}}}{a_{\text{Zn}^{2\oplus}_{(aq), \acute{e}q}} a_{\text{HO}^{\ominus}_{(aq)}}^n}$$

Dans le cas d'une solution idéale,

$$\beta_n = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_n]_{\acute{e}q}^{2-n} (c^\circ)^n}{[\text{Zn}^{2\oplus}]_{\acute{e}q} [\text{HO}^{\ominus}]_{\acute{e}q}^n}$$

2. Attribution des courbes de prédominance :

Plus le pH augmente, plus on trouve d'ions  $\text{HO}^-$ , d'où les attributions consignées dans le tableau suivant.

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$\text{Zn}^{2\oplus}_{(aq)}$	$[\text{ZnOH}]^{\oplus}_{(aq)}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_2]_{(aq)}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_3]^{\ominus}_{(aq)}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2\ominus}_{(aq)}$

3.  $[\text{Zn}]_T = [\text{Zn}^{2\oplus}]_{\acute{e}q} + [\text{ZnOH}^{\oplus}]_{\acute{e}q} + [\text{Zn}(\text{OH})_2]_{\acute{e}q} + [\text{Zn}(\text{OH})_3]^{\ominus}_{\acute{e}q} + [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2\ominus}_{\acute{e}q}$

En utilisant l'expression des  $\beta_n$  :

$$\frac{[\text{Zn}^{2\oplus}]_{\acute{e}q} \beta_n [\text{HO}^{\ominus}]_{\acute{e}q}^n}{(c^\circ)^n} = [[\text{Zn}(\text{OH})_n]^{2-n}]_{\acute{e}q} \text{ et } [\text{HO}^-]/c^\circ = K_e(c^\circ/h) \text{ avec } h = [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]_{\acute{e}q}$$

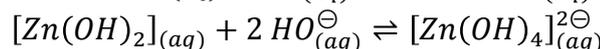
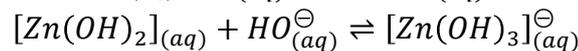
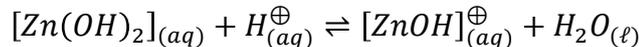
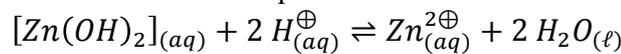
$$[\text{Zn}]_T = [\text{Zn}^{2\oplus}]_{\acute{e}q} \left( 1 + \beta_1 K_e \frac{c^\circ}{h} + \beta_2 K_e^2 \left(\frac{c^\circ}{h}\right)^2 + \beta_3 K_e^3 \left(\frac{c^\circ}{h}\right)^3 + \beta_4 K_e^4 \left(\frac{c^\circ}{h}\right)^4 \right)$$

Or  $K_s = \frac{[\text{Zn}^{2\oplus}]_{\acute{e}q} [\text{HO}^{\ominus}]_{\acute{e}q}^2}{c^{\circ 3}} = K_e^2 \frac{[\text{Zn}^{2\oplus}]_{\acute{e}q} c^\circ}{h^2}$

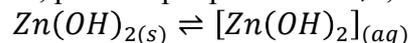
Soit  $[\text{Zn}^{2\oplus}]_{\acute{e}q} = \frac{K_s h^2}{K_e^2 c^\circ}$

$$[\text{Zn}]_T = K_s c^\circ \left( \frac{1}{K_e^2} \left(\frac{h}{c^\circ}\right)^2 + \frac{\beta_1 h}{K_e c^\circ} + \beta_2 + \beta_3 K_e \frac{c^\circ}{h} + \beta_4 K_e^2 \left(\frac{c^\circ}{h}\right)^2 \right) \quad \text{où } h = c^\circ \cdot 10^{-\text{pH}}$$

4. l'hydroxyde de zinc (II)  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$  peut se solubiliser sous forme de  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  ou de complexes assez solubles en milieu acide et en milieu basique.



D'après le diagramme de distribution, pour un pH proche de 9,9, on aurait



Cette espèce,  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \text{ aq}$  est la moins soluble de toutes les espèces solubles du Zn(II). On aura donc un minimum de solubilité pour ce pH.

$\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$  précipite quand la quantité de  $\text{HO}^-$  augmente mais se resolubilise car c'est un hydroxyde amphotère et qu'en milieu très basique des complexes très solubles existent  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ .

5. D'après le diagramme de distribution,

- Pour  $\text{pH} < 7,8$ ,  $\text{Zn}^{2\oplus}_{(aq)}$  prédomine :

$$\frac{[\text{Zn}]_T}{c^\circ} \approx \frac{K_s}{K_e^2} \left(\frac{h}{c^\circ}\right)^2$$

$$\log \left( \frac{[Zn]_T}{c^\circ} \right) \approx 2 pK_e - pK_s - 2 pH$$

$$\log \left( \frac{[Zn]_T}{c^\circ} \right) \approx 11,5 - 2 pH$$

- Pour  $7,8 < pH < 9,9$ ,  $[ZnOH]_{(aq)}^\oplus$  prédomine :

$$\frac{[Zn]_T}{c^\circ} \approx \frac{K_s \beta_1 h}{K_e c^\circ}$$

$$\log \left( \frac{[Zn]_T}{c^\circ} \right) \approx pK_e - pK_s - p\beta_1 - pH$$

$$\log \left( \frac{[Zn]_T}{c^\circ} \right) = 3,7 - pH$$

- Pour  $9,9 < pH < 12,8$ ,  $[Zn(OH)_3]_{(aq)}^\ominus$  prédomine :

$$\frac{[Zn]_T}{c^\circ} \approx K_s \beta_3 K_e \frac{c^\circ}{h}$$

$$\log \left( \frac{[Zn]_T}{c^\circ} \right) \approx -pK_e - pK_s - p\beta_3 + pH$$

$$\log \left( \frac{[Zn]_T}{c^\circ} \right) = -16,2 + pH$$

- Pour  $12,8 < pH$ ,  $[Zn(OH)_4]_{(aq)}^\ominus$  prédomine :

$$\frac{[Zn]_T}{c^\circ} \approx K_s \beta_4 K_e^2 \left( \frac{c^\circ}{h} \right)^2$$

$$\log \left( \frac{[Zn]_T}{c^\circ} \right) \approx -2 pK_e - pK_s - p\beta_4 + 2 pH$$

$$\log \left( \frac{[Zn]_T}{c^\circ} \right) \approx -29 + 2 pH$$

6. On constate que le minimum de solubilité se trouve autour de  $pH = 10$ , c'est à dire quand on passe de la prédominance de  $[ZnOH]_{(aq)}^\oplus$  à celle de  $[Zn(OH)_3]_{(aq)}^\ominus$ .

• On aura une bonne estimation de  $pH$  min en prenant le  $pH$  du point de concours des deux portions affines relatives à ces deux espèces :

$$3,7 - pH_{lim} = -16,2 + pH_{lim} \rightarrow pH_{lim} = 9,95$$

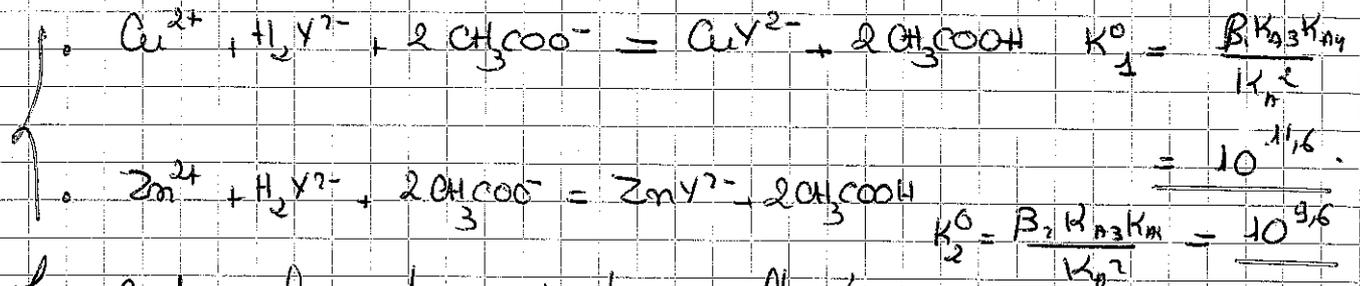
• On peut également dériver  $[Zn]_T/c^\circ$  par rapport à  $h$  en prenant

$$\frac{[Zn]_T}{c^\circ} \approx \frac{K_s \beta_1 h}{K_e c^\circ} + K_s \beta_3 K_e \frac{c^\circ}{h}$$

# Les complexes du zinc en solution aqueuse

## Composition d'un lacton

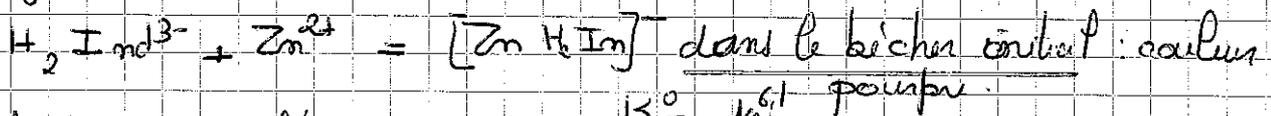
premier dosage On dose simultanément les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$



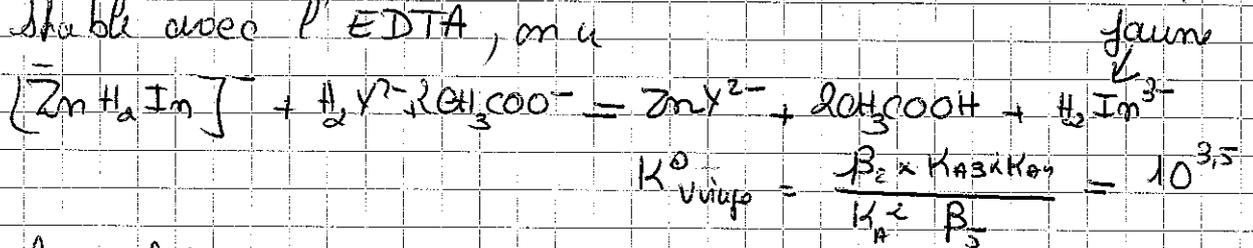
Les 2 transformations sont simultanées

$$m \text{Cu}^{2+} + n \text{Zn}^{2+} \quad 10 \text{ mL} = C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = 5 \cdot 10^{-2} \times 15,6 \cdot 10^{-3} = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

repérage de l'équivalence



juste avant l'équivalence,  $\text{Zn}^{2+}$  formant un complexe plus stable avec l'EDTA, on a

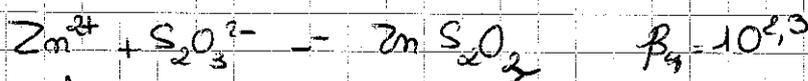
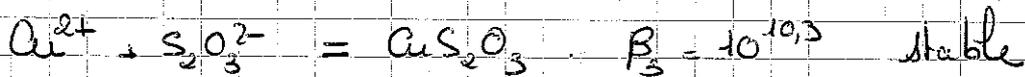


La solution passe du pourpre au jaune

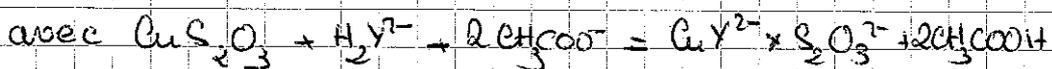
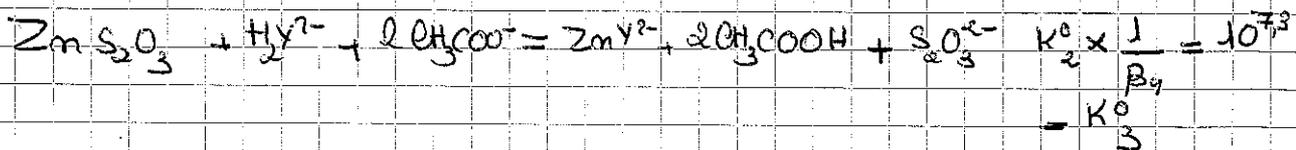
deuxième dosage

de la bichrom initial

$$m \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 8 \cdot 10^{-3} \times 2,5 \cdot 10^{-1} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} > 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$



seul  $\text{Zn}^{2+}$  est dosé:



non quantitative.  $K_4^0 = K_1^0 \times \frac{1}{\beta_3} = 10^{13}$

L'équivalence est repêché de la m<sup>ême</sup> façon

$$n_{Zn^{2+}}|_{10\text{mL}} = 5 \cdot 10^{-2} \times 6,1 \cdot 10^{-3} = \underline{3,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$n_{Cu^{2+}}|_{10\text{mL}} = \underline{4,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

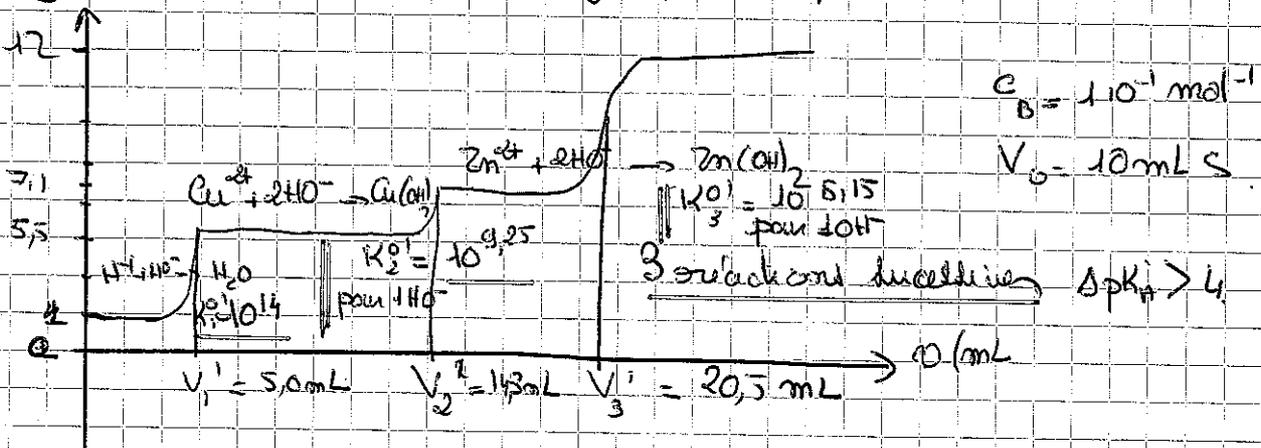
$$n_{Zn^{2+}} \text{ 1L} = 3,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{Cu^{2+}} \text{ 1L} = 4,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\omega_{Zn} = \frac{3,05 \cdot 10^{-2} \times 63,39}{3,05 \cdot 10^{-2} \times 63,39 + 4,75 \cdot 10^{-2} \times 63,55} = 39 \%$$

$$\omega_{Cu} = 100 - 39 \% = 61 \%$$

confirmation à l'aide du dosage pH métrique



$$n_{Cu^{2+}}|_{10\text{mL}} = \frac{n_{H_3O^+}}{2} = \frac{10^{-1} (14,3 - 5) \cdot 10^{-3}}{2} = 4,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{Zn^{2+}}|_{10\text{mL}} = \frac{n_{H_3O^+}}{2} = \frac{10^{-1} (20,5 - 14,3) \cdot 10^{-3}}{2} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

En rehouse les résultats précédents