

SEMAINE 13

- Chap T-5 : application du 2nd principe en chimie : tous types d'exercices
- Chap C : les complexes des métaux du bloc d : **Exercices simples**
- Révisions SUP : S-7 : précipitation

La colle comporte obligatoirement une des 3 applications directes ci-dessous

Application 1 : Existence d'un précipité

On introduit initialement dans 500 mL d'eau $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions Ag^+ et $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol d'ions CrO_4^{2-} . Le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 est égal à $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$ à 25 °C. Observe-t-on la formation d'un précipité ?

Application 2 : Diagramme d'existence

Calculer la valeur pH_{lim} à partir de laquelle on observe un précipité d'hydroxyde ferrique Fe(OH)_3 pour une solution à $c_0 = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ de Fe^{3+} .

$$\text{pK}_s(\text{Fe(OH)}_3) = 38$$

Application 3 : Calcul de solubilité

Connaissant le $\text{pK}_s = 11,9$ du chromate d'argent Ag_2CrO_4 et en supposant sa basicité négligeable, calculer sa solubilité.

Savoirs et savoirs faire :

Chap T5 : cf. sem 10

Chap C :

- Reconnaître le(s) site(s) de coordination d'un ligand à partir d'un schéma de Lewis.
- Établir qualitativement le diagramme d'interaction entre une orbitale d'une entité du bloc d et une orbitale d'un ligand σ -donneur.
- Reconnaître un ligand ayant des effets π à partir de la donnée de ses orbitales de valence.
- Identifier les interactions orbitalaires principales entre une entité du bloc d et un alcène, le monoxyde de carbone et le dihydrogène. Interpréter la modification de réactivité d'un alcène, du monoxyde de carbone et du dihydrogène par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de leur coordination.
- Extraire, de ressources disponibles, les données thermodynamiques pertinentes pour prévoir qualitativement l'état final d'un système siège d'une unique réaction de complexation ou pour interpréter des observations expérimentales.
- Utiliser les diagrammes de prédominance pour prévoir des espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- Effet chélate : Interpréter l'effet d'un ligand polydenté
- Établir l'équation de la réaction catalysée à partir de la donnée d'un cycle catalytique.
- Reconnaître la nature d'une étape dans un cycle catalytique (étapes d'association et de dissociation, d'addition oxydante et d'élimination réductrice, d'insertion et d'élimination.)
- Proposer un ou des produits plausibles d'une étape d'un cycle dont les réactifs sont donnés.
- Identifier la nature des étapes intervenant lors de l'hydrogénéation en catalyse homogène et de la polymérisation des alcènes par coordination, les cycles catalytiques étant fournis.
- Proposer une structure pour la macromolécule vinylique linéaire obtenue par polymérisation d'un alcène donné. Déterminer la structure de l'alcène permettant de synthétiser une macromolécule vinylique linéaire donnée.

Liste des questions de cours :

T5

1. Enthalpie libre de réaction (définition, expressions et intérêt)
2. Optimisation d'un procédé industriel : influence des paramètres physiques T puis P, prenez des cas réels
3. Optimisation d'un procédé industriel : influence de l'ajout d'un constituant à (T,P) fixées, prenez des cas réels
4. Grandeur standard d'activation, la relation d'Eyring étant fournie

Complexes :

5. Ligand σ -donneur intervenant par une seule orbitale
6. Ligand π -donneur ou π -accepteur
7. Ligands carbonyle, éthène et dihydrogène (parler de l'orientation du ligand grâce au caractère σ -donneur et de l'activation des liaisons par transfert électronique notamment grâce au caractère π -accepteur)
8. Equilibres homogènes de complexation en solution aqueuse : généralités, effet chelate, diagramme de prédominance, échelle des β , complexation et acidité, complexation et précipitation.
9. Réactions élémentaires dans les cycles catalytiques

Pour toutes les questions de cours sur les complexes, les OA d sont fournies.

Le programme a été bien allégé, on ne construit pas le diagramme de ML_6 en totalité, on se contente d'examiner les interactions à deux orbitales possibles. La levée de dégénérescence des orbitales d est hors-programme de même que la notion de série spectroscopique et le décompte des électrons autour du métal.