

## Interro 6 : précipitation et complexe

1) Déterminer le pH limite de précipitation d'une solution de  $\text{Fe}^{2+}$  à  $C_0=10^{-3}$  mol/L.  $\text{PKs}(\text{Fe}(\text{OH})_2)=15$ .

A la limite de précipitation  $K_s=Q_{eq}=[\text{Fe}^{2+}]w^2$  or  $[\text{Fe}^{2+}]\approx C_0$  (On a consommé 1 ion  $\text{Fe}^{2+}$  pour former 1 mol de complexe).

$$\text{Donc } w_{\text{lim}} = \sqrt{\frac{K_s}{C_0}} = \sqrt{\frac{10^{-15}}{10^{-3}}} = \sqrt{10^{-12}} = 10^{-6} \text{ mol/L} \Rightarrow h_{\text{lim}} = 10^{-8} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH}_{\text{lim}}=8$$

2) On introduit un excès d'acétate d'argent  $\text{AgCH}_3\text{COO}(\text{s})$  solide dans une solution aqueuse. On rappelle que l'ion éthanoate est basique. Définir la solubilité en fonction de  $[\text{Ag}^+]$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  et  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ . La solubilité sera-t-elle plus grande en milieu acide ou basique ?

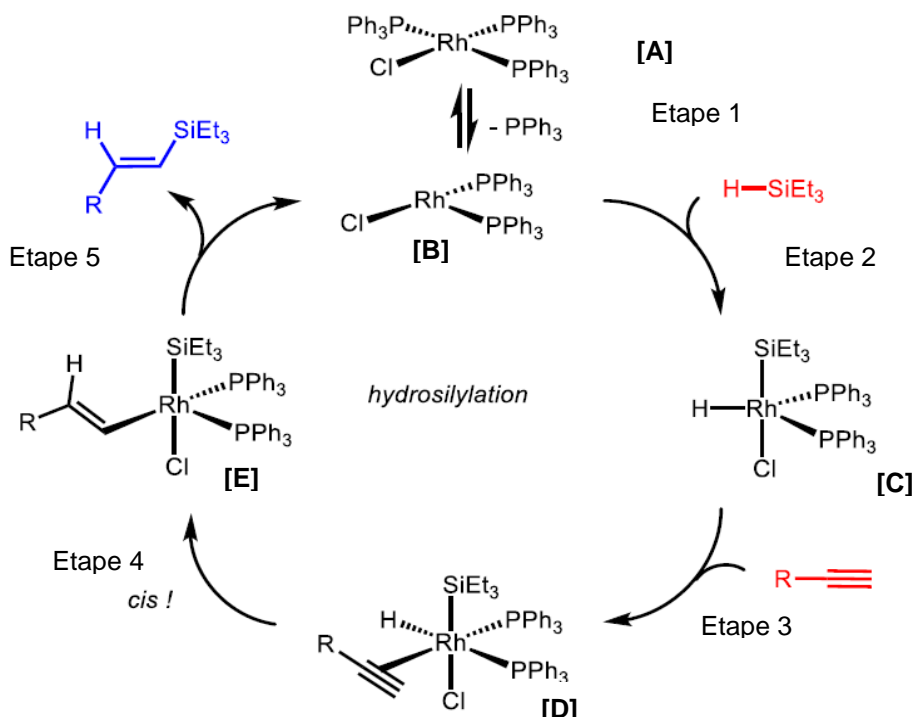
On écrit les équilibres de dissolution



$$S = \xi_1 + \xi_2 = [\text{ag}^+]_{\text{tot}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

L'équilibre  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$ , consomme les  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  de l'eq (1), qui est alors déplacé dans le sens direct  $\Rightarrow$  la solubilité augmente en milieu acide.

On étudie la réaction d'hydrosilylation catalysée, dont le cycle est représenté ci-dessous.



3) Identifier :

Le catalyseur : **[B]**

Le précurseur de catalyseur s'il y en a : **[A]**

Le bilan de la réaction :  **$\text{H-SiEt}_3 + \text{R-C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{HRC=SiEt}_3$  configuration (E)**

4) Déterminer le nombre d'oxydation du rhodium no(Rh) dans chaque complexe, pour justifier souligner les ligands anioniques.

Complexe	[A]	[B]	[C]	[D]	[E]
No(Rh)	<b>+I</b>	<b>+I</b>	<b>+III</b>	<b>+III</b>	<b>+III</b>

5) Déterminer la nature de chacune des étapes

Étape	1	2	3	4	5
Nature	<b>dissociation</b>	<b>AO</b>	<b>Complexation</b>	<b>Insertion 1,2</b>	<b>ER</b>

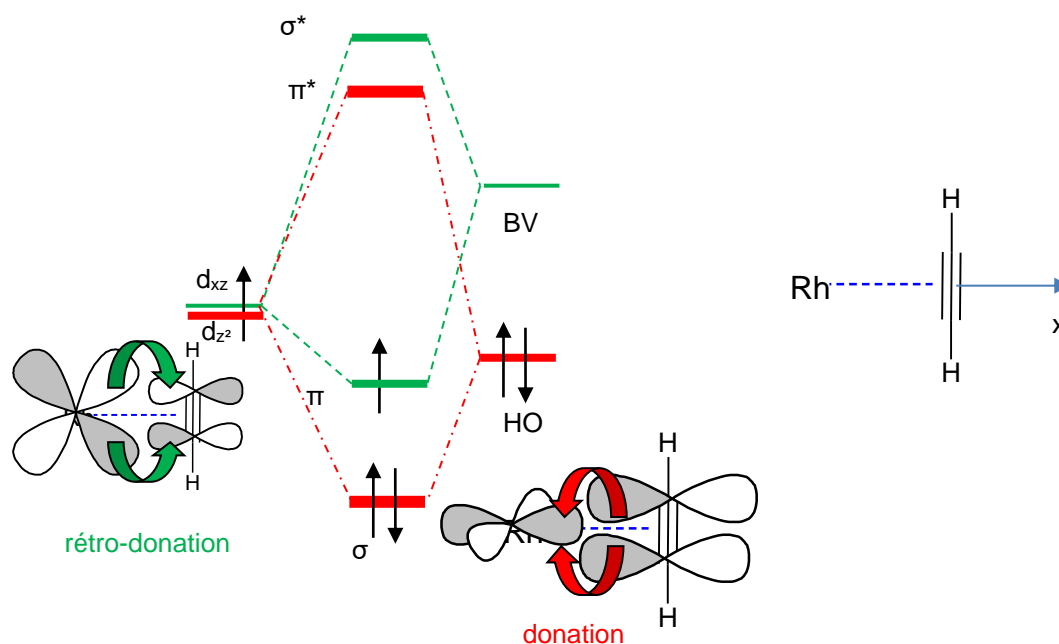
## Interro 6 : précipitation et complexe

- 6) En considérant que les orbitales frontalières OF des alcynes sont sensiblement les mêmes que celles de l'éthène, indiquer le caractère  $\sigma$  donneur ou accepteur et  $\pi$  donneur ou accepteur.

Les alcynes sont  $\sigma$  donneur et  $\pi$  accepteur

- 7) Représenter ce(s) caractère(s) par les interactions orbitales correspondantes. On considérera que la liaison métal-ligand se fait selon l'axe x.

OA d de M	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}$
Allure des OA					



- 8) Expliquer l'intérêt de l'étape 3, grâce aux transferts électroniques.

La complexation du ligand alcyne active les liaisons  $\pi$  :

La donation dépeuple la  $\pi_{CC}$  pour transférer des  $e^-$  dans une OA d du métal

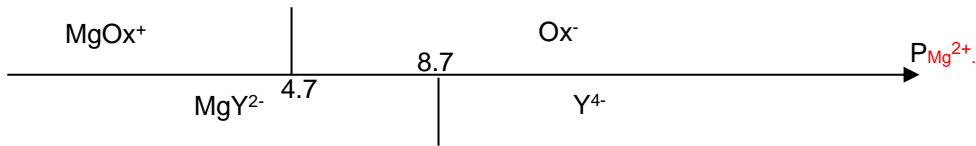
La rétrodonation peuple la  $\pi^*_{CC}$

Ainsi l'indice de liaison  $\pi_{CC}$  diminue ! la liaison est fragilisée donc activée

## Interro 6 : précipitation et complexe

L'ion magnésium  $Mg^{2+}$  donne avec l'ion oxinate noté  $Ox^-$  un complexe  $[MgOx]^+$  ( $\log\beta = 4.7$ ) et avec l'ion EDTA noté  $Y^{4-}$  un complexe  $MgY^{2-}$  ( $\log\beta' = 8.7$ ).

- 9) Compléter le diagramme de prédominance en p... à déterminer, avec les espèces précédemment évoquées



- 10) Quelle est alors la réaction thermodynamiquement favorisée ? En déterminer sa constante.

La réaction thermodynamiquement favorisée est entre les espèces ayant des domaines de prédominance disjoints :  $MgOx^+$  et  $Y^{4-}$

Selon  $MgOx^+ + Y^{4-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + Ox^-$   $K=10^4 = \beta'/\beta$

- 11) On considère 10 ml de solution contenant l'ion oxinomagnésium  $[MgOx^+]$  à 0.10 mol/L et de l'EDTA à 0.10 mol/L. Déterminer la composition de la solution. Faites des hypothèses (et vérifiez-les !!!)

	$MgOx^+$	+	$Y^{4-}$	$\rightleftharpoons$	$MgY^{2-}$	+	$Ox^-$
EI	$C_0$		$C_0$		0		0
EF	$C_0 - x$		$C_0 - x$		x		x
EF <sub>H</sub>	$\varepsilon$		$\varepsilon$		$C_0$		$C_0$

H : réaction quantitative

A l'équilibre  $K = 10^4 = C_0^2/\varepsilon^2 \Rightarrow \varepsilon = C_0 \times 10^{-2} = 10^{-3} \text{ mol/L} \ll C_0$  : H vérifiée

$$[MgOx^+]_{eq} = 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$[MgY^{2-}]_{eq} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[Ox^-]_{eq} = 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$[Y^{4-}]_{eq} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[Mg^{2+}]_{eq} = \frac{[MgY^{2-}]}{\beta[Y^{4-}]} = \frac{[MgOx^+]}{\beta[Ox^-]} = 10^{-6.7} \text{ mol/L}$$