

Interro 6 : précipitation et complexe

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

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

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

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 ?

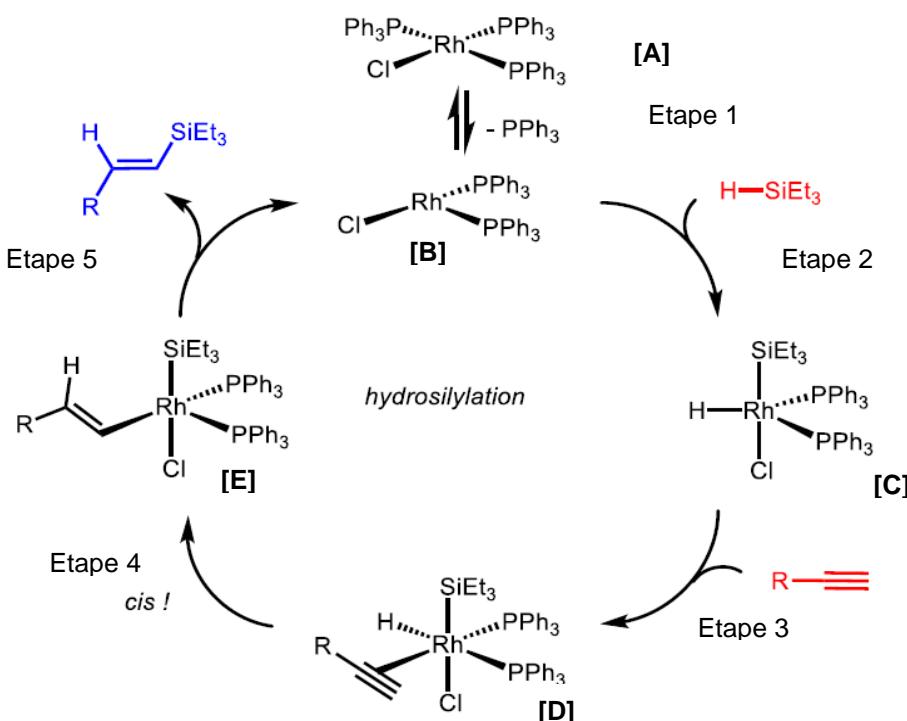
On écrit les équilibres de dissolution



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

L'équilibre $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$, consomme les CH_3COO^- de l'éq (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)	+I	+I	+III	+III	+III

5) Déterminer la nature de chacune des étapes

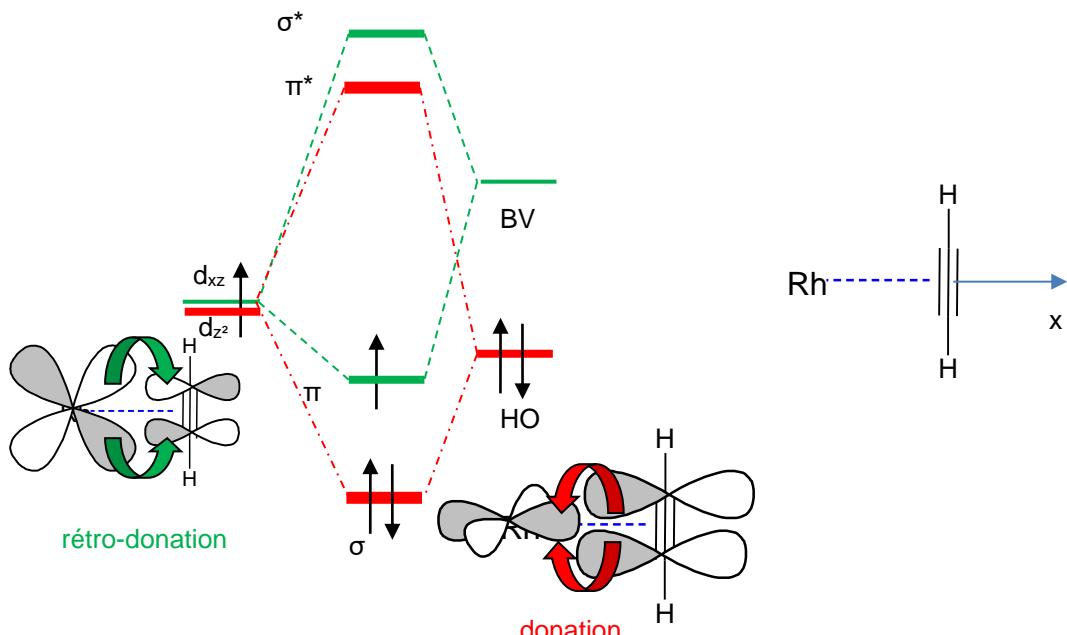
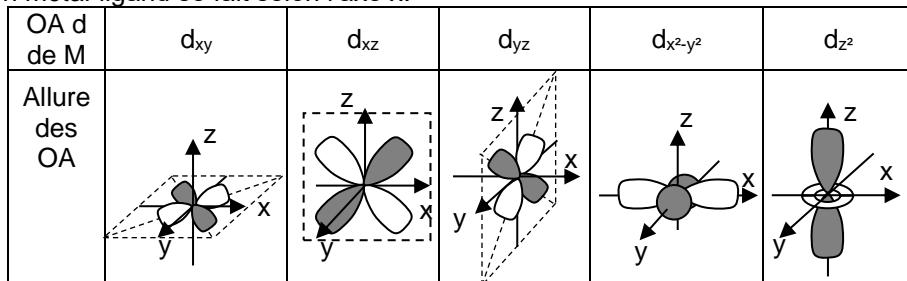
Etape	1	2	3	4	5
Nature	dissociation	AO	Complexation	Insertion 1,2	ER

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 σ donneur ou accepteur et π donneur ou accepteur.

Les alcynes sont **σ donneur et π accepteur**

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



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

La complexation du ligand alcyne active les liaisons π :

La donation dépeuple la π_{cc} pour transferer des e- dans une OA d du métal

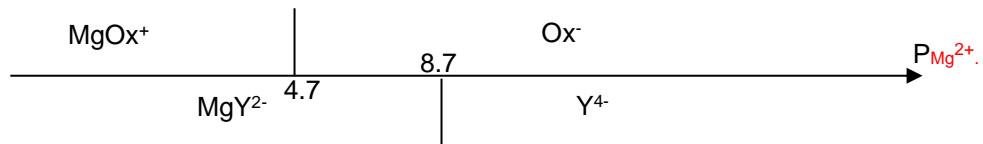
La rétrodonation peuple la π_{cc}^*

Ainsi l'indice de liaison π_{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 $MgOx^+ + Y^{4-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + Ox^- \quad K=10^4 = \beta'/\beta$

11) On considère 10 ml de solution contenant l'ion oxinatomagnésium $[MgOx]^+$ 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 _H	ϵ		ϵ		C_0		C_0

H : réaction quantitative

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

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

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

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

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

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