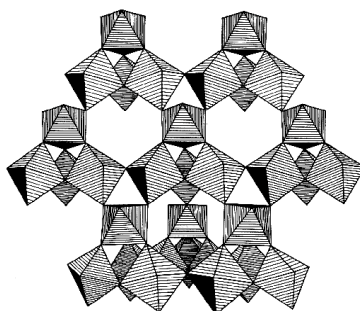


Master de Chimie Moléculaire et Supramoléculaire
Chimie Moléculaire du Solide
 Responsable: M. HENRY

Classification périodique autorisée

Sous quelle forme majoritaire trouvera-t-on l'espèce Sb(V) de stéréochimie octaédrique en solution aqueuse à pH 7? Évaluez la charge partielle sur les atomes d'antimoine, d'oxygène et d'hydrogène. En déduire la charge des groupements hydroxo. Cette espèce est-elle susceptible de condenser en solution? L'autre espèce en équilibre avec la précédente à pH 7 est-elle susceptible de condenser? L'acidification sur une résine échangeuse d'ions K^+/H^+ d'une solution d'antimonate de potassium conduit immédiatement à une solution trouble qui redevient limpide après une trentaine de minutes à température ambiante. Quelle est la formule brute de l'antimonate de potassium? Pour quelle raison la solution se trouble-t-elle après le passage sur la résine? Pourquoi a-t-on utilisé une résine au lieu d'ajouter directement un acide? Que se serait-il passé si l'on avait ajouté une base au lieu d'acidifier? Après 24h, la solution claire évolue vers un précipité gélatineux de formule $HSbO_3 \cdot 1.5H_2O$ dont la structure renferme des octaèdres SbO_6 reliés par des sommets (voir figure). Quelle réaction est à l'origine de la formation de cette phase? Où se trouvent les molécules d'eau dans cette structure? Identifiez les espèces moléculaires simples (dimères, trimères ou tétramères) pouvant conduire par condensation à ce type de réseau. Écrivez les formules brutes correspondantes. Pour quelles raisons ce type de structure n'est-il pas observé avec As(V), V(V), Nb(V) ou Ta(V). Quelle structure moléculaire attendez vous pour le chlorure $SbCl_5$ ou l'alcoolate $Sb(OEt)_5$? Quelle sera l'espèce la plus réactive vis-à-vis de l'eau? Justifiez votre réponse.



Structure cristalline de la phase $HSbO_3 \cdot 1.5H_2O$

Rappels:

Électronégativités d'Allred-Rochow: H = 2.1; O = 3.5; Sb = 1.98; Cl = 2.83 ; C = 2.5

Électronégativité moyenne (échelle d'Allred-Rochow): $\langle \chi \rangle = (\sum \sqrt{\chi_i^\circ} + 1,36 \times z) / (\sum 1 / \sqrt{\chi_i^\circ})$

Charge partielle: $q_i = (\langle \chi \rangle - \chi_i^\circ) / 1,36 \sqrt{\chi_i^\circ}$.

Taux d'hydrolyse h d'un élément de degré d'oxydation z, de coordinence N et d'électronégativité χ

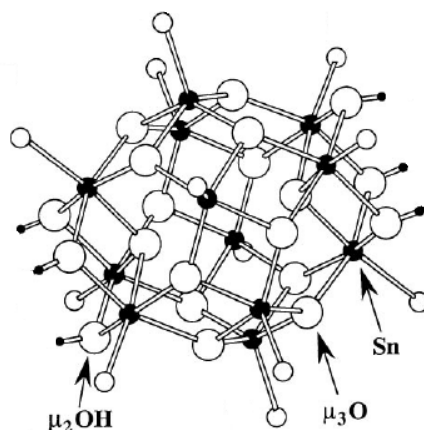
en fonction du pH:
$$h = \frac{z - N \times (0,34 - 0,048 \text{pH}) - (2,732 - 0,034 \text{pH} - \chi) / (1,36 \sqrt{\chi})}{0,679 + 0,017 \text{pH}}$$

Master de Chimie Moléculaire et Supramoléculaire**Master Matériaux****Chimie Moléculaire du Solide**

Responsable: M. HENRY, Durée 2h

Classification périodique autorisée

Quelles sont les deux formes en équilibre à pH 4 que vous prévoyez pour le cation méthylétain $(\text{CH}_3)\text{Sn}^{3+}$ sachant que ce cation possède une électronégativité globale de 2.09 et que Sn(IV) présente généralement une stéréochimie octaédrique? Évaluez les charges partielles sur les atomes d'étain, d'oxygène, d'hydrogène et de carbone dans ces deux espèces. En déduire la charge des groupements hydroxo et du groupement méthyl. Ces espèces sont-elles susceptibles de condenser en solution? Pour quelle raison la liaison Sn-C est-elle stable dans l'eau? Après dissolution du trichlorure de méthylétain dans l'eau, il est possible de cristalliser une espèce polynucléaire dont la structure est représentée ci-dessous. Quelle est la stoechiométrie de cette espèce? A-t-on affaire à un polycation ou à un polyanion? Écrire un bilan stoechiométrique de formation à partir des deux espèces identifiées précédemment. Proposer une autre voie de synthèse de ce composé ne faisant pas intervenir l'eau comme solvant. Les atomes d'étain présentent-ils tous la même coordination dans cette structure? Combien de signaux attendez-vous en RMN ^{13}C et ^{119}Sn . Combien de sous-unités pouvez-vous identifier pouvant conduire après oxolation à cette cage? Citez au moins deux autres techniques spectroscopiques pouvant être employées pour confirmer que cette espèce identifiée à l'état solide est bien aussi présente en solution.



Complexe polynucléaire du méthylétain

Rappels:

Électronégativités d'Allred-Rochow: H = 2.1; O = 3.5; Sn = 1.72; Cl = 2.83 ; C = 2.5

Électronégativité moyenne (échelle d'Allred-Rochow): $\langle \chi \rangle = (\sum \sqrt{\chi_i^\circ} + 1,36 \times z) / (\sum 1 / \sqrt{\chi_i^\circ})$ Charge partielle: $q_i = (\langle \chi \rangle - \chi_i^\circ) / 1,36 \sqrt{\chi_i^\circ}$.Taux d'hydrolyse h d'un élément de degré d'oxydation z, de coordination N et d'électronégativité χ en fonction du pH:
$$h = \frac{z - N \times (0,34 - 0,048 \text{pH}) - (2,732 - 0,034 \text{pH} - \chi) / (1,36 \sqrt{\chi})}{0,679 + 0,017 \text{pH}}$$

