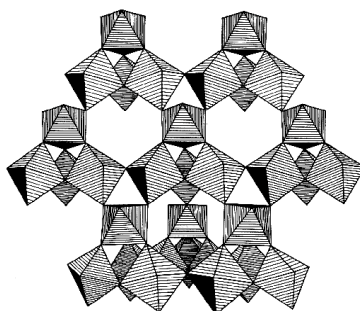


Master de Chimie Moléculaire et Supramoléculaire
Chimie Moléculaire du Solide
 Responsable: M. HENRY

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

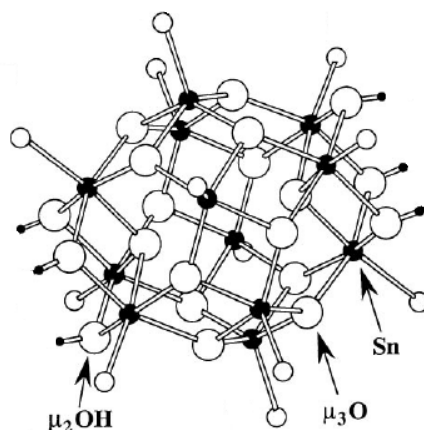
en fonction du pH:
$$h = \frac{z - N \times (0,34 - 0,048 \text{pH}) - (2,732 - 0,034 \text{pH} - \chi) / (1,36 \sqrt{\chi})}{0,679 + 0,017 \text{pH}}$$

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

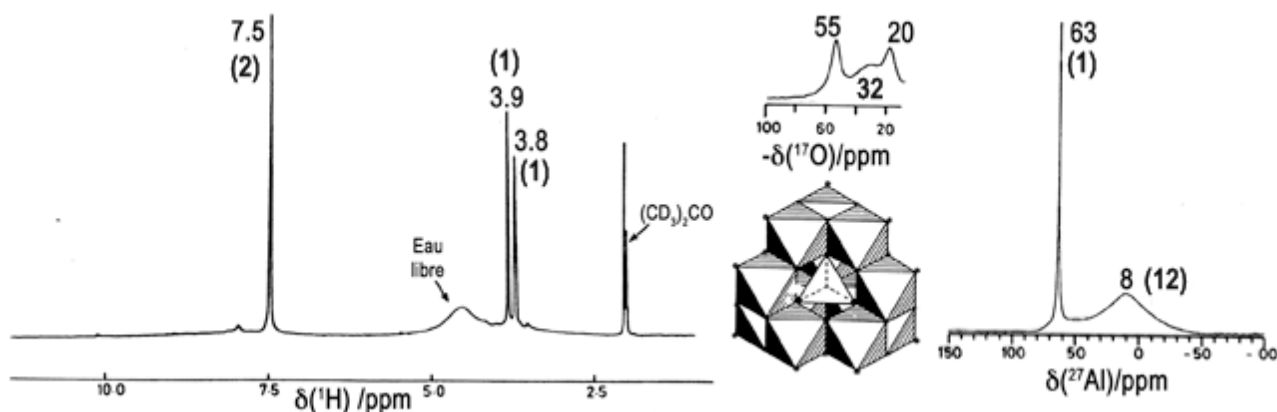
Électronégativité moyenne (échelle d'Allred-Rochow): $\langle \chi \rangle = (\sum \sqrt{\chi_i^\circ} + 1,36 \times z) / (\sum 1 / \sqrt{\chi_i^\circ})$ Charge partielle: $q_i = (\langle \chi \rangle - \chi_i^\circ) / 1,36 \sqrt{\chi_i^\circ}$.Taux d'hydrolyse h d'un élément de degré d'oxydation z,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

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

Responsable: M. HENRY, Durée 2h

Classification périodique autorisée

Quelles sont les deux formes en équilibre à pH 5 que vous prévoyez pour le cation Al^{3+} en stéréochimie octaédrique? Évaluez les charges partielles sur les atomes d'aluminium, d'oxygène et d'hydrogène dans ces 2 espèces. En déduire la charge des groupements hydroxo et des ligands aquo. Ces espèces sont-elles susceptibles de condenser en solution? Après ajout d'ions sulfate à la solution, il est possible de cristalliser une espèce polynucléaire tridécamère de formule $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{7+}$. Pour quelle raison ajoute-t-on ces ions sulfate? Combien de sous-unités pouvez-vous identifier pouvant conduire après condensation à cette cage? S'agit-il d'une ololation ou d'une oxolation? Écrire un bilan stoechiométrique de formation de ce complexe à partir des deux espèces identifiées précédemment. La figure ci-dessous montre la structure de cette espèce déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal ainsi que les spectres RMN enregistrés en solution aqueuse à température ambiante. Pourquoi observe-t-on trois signaux sur les spectres ^1H et ^{17}O et seulement deux sur le spectre ^{27}Al ? Pourquoi les largeurs de raies des deux signaux ^{27}Al sont-elles aussi différentes? Les trois signaux ^{17}O étant très proches en déplacement chimique l'intégration est impossible. Sachant qu'à 80°C on n'observe plus que deux signaux à 55 et 32 ppm, proposez une attribution pour chacun de ces 3 signaux. Proposer une autre voie de synthèse de ce composé ne faisant pas intervenir l'eau comme solvant.



Spectres RMN ^1H , ^{17}O et ^{27}Al du complexe polynucléaire $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intégrations relatives.

Rappels:Électronégativités d'Allred-Rochow: $\text{H} = 2.1$; $\text{O} = 3.5$; $\text{Al} = 1.45$ 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:
$$h = \frac{z - N \times (0,34 - 0,048 \text{pH}) - (2,732 - 0,034 \text{pH} - \chi) / (1,36 \sqrt{\chi})}{0,679 + 0,017 \text{pH}}$$

Master Chimie Moléculaire et Supramoléculaire M1
Master Matériaux M1
TD de Chimie Moléculaire de l'état solide

L'acide orthoperiodique H_5IO_6 peut être obtenu par traitement au chlore en milieu basique d'une solution aqueuse d'iodate de sodium $NaIO_3$. Par déshydratation à haute température de H_5IO_6 on obtient tout d'abord l'oxyde IO_3 puis finalement l'oxyde I_2O_5 . Par contre le chauffage de H_5IO_6 sous pression réduite en dessous de $100^\circ C$, conduit à l'acide periodique HIO_4 .

1. Quel est le degré d'oxydation de l'iode dans les espèces H_5IO_6 , $NaIO_3$, IO_3 et I_2O_5 ? Écrire le bilan stoechiométrique de la formation de l'acide orthoperiodique. Même question pour la formation de l'oxyde IO_3 . Quelle est la particularité de ce dernier composé.
2. Écrire une structure de Lewis obéissant strictement à la règle de l'octet pour les molécules HIO_4 et H_5IO_6 . Ces molécules seront-elles des oxydants ou des réducteurs? Quelle est la nature de la LUMO de l'ion periodate $[IO_4]^-$? Quelle la nature de la HOMO de l'éthylène glycol CH_2OH-CH_2OH ? Quelle sera le résultat de l'action de $[IO_4]^-$ sur l'éthylène glycol?
3. En analysant la répartition de charges au sein de la molécule H_5IO_6 expliquez pourquoi cette espèce reste monomère en solution. Sous quelles formes trouvera-t-on l'acide orthoperiodique entre pH 0 et pH 14 (on supposera que le nombre de coordination de I reste égal à 6)? Par déshydratation à $120^\circ C$, on forme l'acide triperiodique $H_7I_3O_{14}$. Proposez une structure moléculaire pour cette espèce. L'acide orthoperiodique est également soluble dans l'acide sulfurique à 95%. Écrire les espèces formées. L'acide periodique sera-t-il plus ou moins fort que l'acide orthoperiodique?

Rappels:

Électronégativités d'Allred-Rochow: H = 2.1; O = 3.5; Cl = 2.83; I = 2.21

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

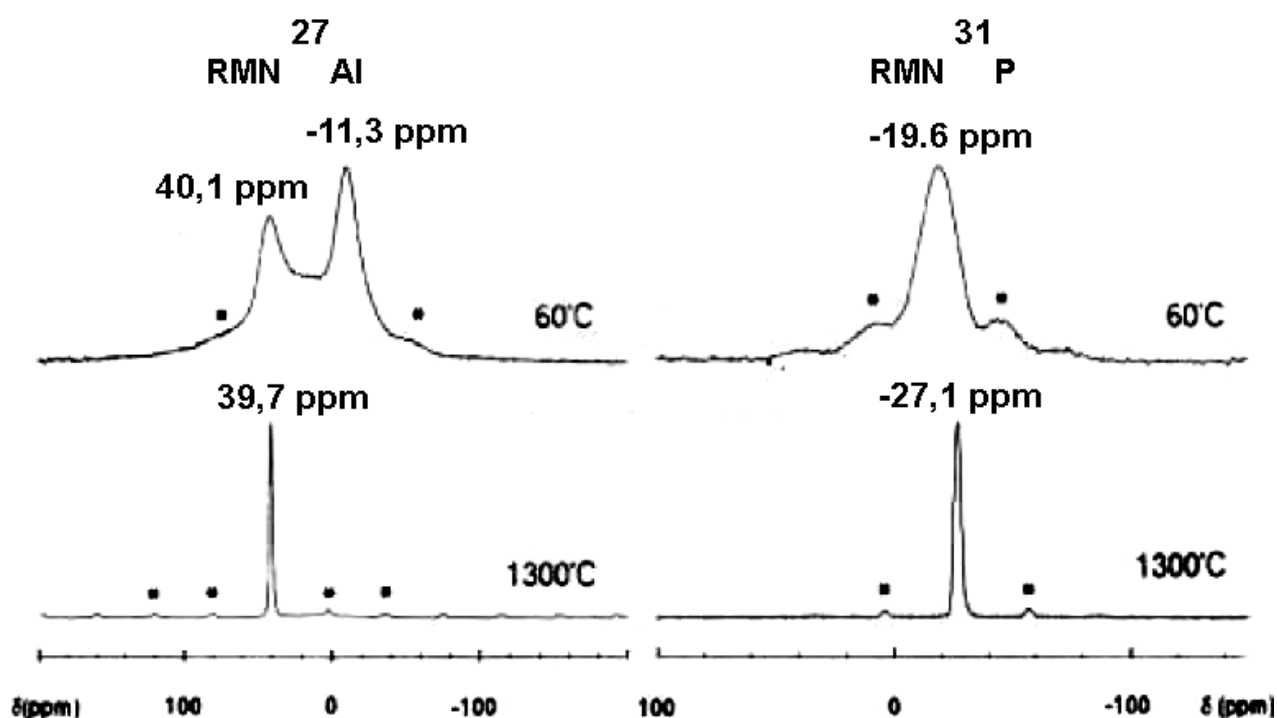
Charge partielle: $q_i = (\langle \chi \rangle - \chi_i^\circ) / 1,36 \sqrt{\chi_i^\circ}$.

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

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

Master Chimie Moléculaire et Supramoléculaire M1
Master Matériaux M1
TD de Chimie Moléculaire de l'état solide

La berlinite est un orthophosphate d'aluminium de formule AlPO_4 . Quelle stéréochimie attendez vous pour l'ion Al^{3+} dans cette structure ? Quelle structure attendez vous pour ce composé : moléculaire discrète ou réseau à charpente tridimensionnelle? Citez d'autres exemples de phases présentant la même stoechiométrie. Proposez quelques méthodes de synthèse de ce composé à partir d'espèces moléculaires. La croissance de cette phase impliquera-t-elle une réaction d'olation ou d'oxolation ? La figure suivante montre les spectres RMN solides enregistrés sur des poudres issues d'une synthèse impliquant un mélange de $\text{Al}(\text{OBU}^s)_2(\text{etac})$ (etac = acétoacétate d'éthyle) et d'acide orthophosphorique en solution dans le propanol-2. Pour quelle raison n'a-t-on pas utilisé les précurseurs « plus simples » $\text{Al}(\text{OBU}^s)_3$, $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ ou $\text{Al}(\text{OEt})_3$? Pour quelle raison n'a-t-on pas utilisé $\text{PO}(\text{OEt})_3$? Quelles informations apportent les spectres RMN sachant que les déplacements chimiques sont référencés par rapport à $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ pour la RMN ^{27}Al et par rapport à H_3PO_4 pour la RMN ^{31}P et que les pics marqués d'une étoile correspondent à des bandes de rotation?



Rappels:

Électronégativités d'Allred-Rochow: H = 2.1; O = 3.5; Al = 1.47; C = 2.5, P = 2.11

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