

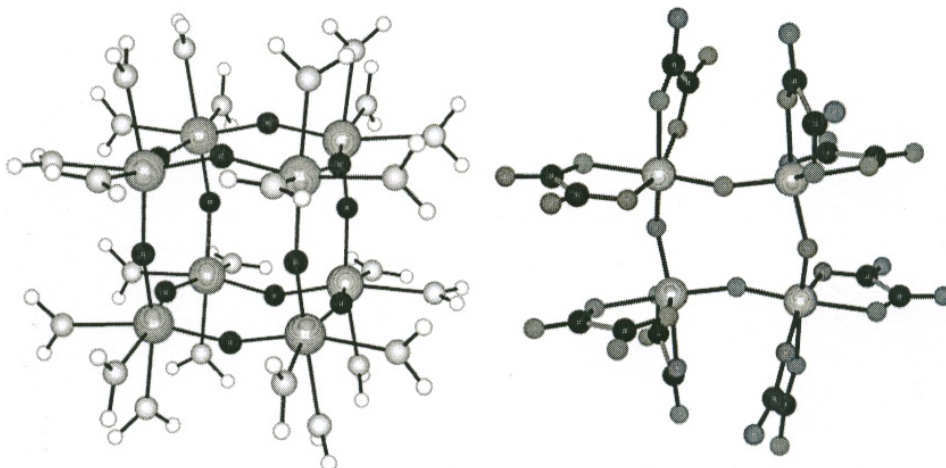
Master de Chimie Moléculaire et Supramoléculaire et Master Matériaux

Chimie Moléculaire du Solide

Responsable: M. HENRY, Durée 2h

Classification périodique autorisée

Quelles sont les deux formes en équilibre à $\text{pH} = 0$ que vous prévoyez pour le cation Ti^{4+} de stéréochimie octaédrique? Évaluez les charges partielles sur les atomes de titane, d'oxygène et d'hydrogène dans l'espèce majoritaire. En déduire la charge des groupements hydroxo et des ligands aquo. Cette espèce est-elle susceptible de condenser en solution? Par réaction entre TiCl_4 et l'air humide il est possible de cristalliser une espèce polynucléaire dont la structure est représentée ci-dessous à gauche. Indiquez la stoechiométrie et la charge de ce complexe. Combien de sous-unités pouvez-vous identifier dans cette structure pouvant conduire après condensation à cette cage? Écrire un bilan stoechiométrique de formation de ce complexe à partir de l'espèce majoritaire identifiée précédemment. S'agit-il d'une ololation ou d'une oxolation? Pour quelle raison ne trouve-t-on aucun ion chlorure lié au titane? En présence d'acide oxalique on obtient un autre complexe dont la structure est représentée en bas à droite. Indiquez la stoechiométrie ainsi que la charge de ce complexe. Quelle relation structurale peut-on établir en comparant ces deux espèces polynucléaires? Pour quelle raison ne trouve-t-on pas de ligand aquo dans l'espèce de droite? Ces complexes se formeraient-ils si l'on remplaçait TiCl_4 par $\text{Ti}(\text{OEt})_4$?



Rappels:

Électronégativités d'Allred-Rochow: $\text{H} = 2,1$; $\text{O} = 3,5$; $\text{Ti} = 1,32$; $\text{Cl} = 2,83$; $\text{C} = 2,5$

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