Université Mohammed Boudiaf de M’sila Année universitaire 2017/2018

Faculté de Science de la matière matière : chimie théorique

Département de chimie 3ère année

**Test Globale**

**EXERCICE 1**

1/ Qu’est-ce qu’un ligand ? la coordinence ? la sphère de coordination ?

2/ Dans le cas d’un champ cristallin octaédrique, qu’est-ce qu’un ligand à champ fort ? à champ faible ?

3/ De quelle couleur apparaîtra un complexe comportant des ligands à champ fort ? à champ faible ? Pourquoi ?

**EXERCICE 2**

Configuration électronique du cobalt et ses ions :

Le Cobalt (Z = 27) peut donner les ions Cobalt II et III en perdant deux ou trois électrons de valence.

1) Donner la configuration électronique de l'atome de cobalt dans son état fondamental.

2) Donner les configurations électroniques envisageables pour l'ion cobalt II selon qu'il perd : a) deux électrons s. b) 1 électron s et 1 électron d. c) 2 électrons d.

**EXERCICE 3**

1) Décrire brièvement la théorie du champ cristallin.

2) Représenter schématiquement l’effet d’un champ cristallin octaédrique sur les orbitales d d’un ion de transition.

3) Comment évolue le diagramme des orbitales d dans le cas d’une distorsion tétragonale de l’octaèdre de coordination (allongement selon oz) ? Donner le nom de cet effet.

4) Quelle est la symétrie du complexe dans le cas limite de cette déformation ?

**EXERCICE 4**

1- Ecrire les formules électroniques des atomes et ions suivants : V, Cr2+, Ag+, Mo, Pt2+, Cu2+, Mn2+, Fe2+, Co2+, Ti4+ et Ho3+, de numéros atomiques respectifs 23, 24, 47, 42, 78, 29, 25, 26, 27, 22 et 67.

2- Utiliser les diagrammes d’éclatement du champ cristallin pour représenter la répartition des électrons "d" de valence de Mo2+ et Co2+ dans un champ octaédrique fort, puis dans un champ octaédrique faible.

**EXERCICE 5**

On donne l’ion complexe de formule [Fe(CO)4]2-.

1- Déterminer le degré d’oxydation de Fe.

2- Nommer cet ion complexe.

3- Donner sa représentation spatiale.

4- Dire, sur la base de la règle des 18 électrons, si ce complexe est stable ou pas.

**EXERCICE 6**

Calculer l’énergie de stabilisation du champ octaédrique de chacun des complexes formés par les ions Fe2+ d’une part et Fe3+ d’autre part, avec les ligands H2O d’une part et CN- d’autre part.

Données:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Atome central | P (cm-1) | Ligand | ∆o (cm-1) |
| Fe3+ | 30000 | H2O | 13700 |
| CN- | 35000 |
| Fe2+ | 17000 | H2O | 10400 |
| CN- | 33800 |

**EXERCICE 7**

 On considère le complexe octaédrique [CoCl6]3-.

1- Sachant que le numéro atomique de Co est Z = 27 et que Cl- est un ligand à champ faible, donner la structure électronique du complexe en représentant le diagramme d’énergie des orbitales dselon le modèle du champ cristallin. Ce complexe est-il paramagnétique ou diamagnétique ?

2- L’addition d’éthylènediamine (*en*), de formule H2N-CH2-CH2-NH2, à une solution aqueuse de [CoCl6]3- (de couleur rose), conduit à la formation de l’ion complexe [Co(en)3]3+. Sachant que (*en)*est un ligand à champ fort, donner la structure électronique du complexe ainsi obtenu en représentant le diagramme d’énergie des orbitales dselon le modèle du champ cristallin. En déduire ses propriétés magnétiques. Observera-t-on un changement des propriétés optiques du complexe lors de cette addition ? Justifier.

**EXERCICE 8**

Pour les deux complexes octaédriques [Co(H2O)6]3+ et [Co(CN)6]3- :

1- Calculer l’énergie de stabilisation par le champ cristallin (Escc) de Co3+ (d6) dans les deux états HS et BS en fonction de Δo.

2- Calculer l’énergie d’échange (Δex) de Co3+ dans les deux états HS et BS en fonction de l’énergie de couplage K (énergie d’échange pour 2 électrons à spins parallèles).

3- Calculer l’énergie de configuration de Co3+ dans les deux états HS et BS en fonction de Δo et K. (négliger l’énergie coulombienne résultant de la répulsion entre les électrons).

4- Sachant que K~ -6000cm-1, Δo=18200cm-1 pour [Co(H2O)6]3+ et Δo=33500cm-1 pour [Co(CN)6]3-, déterminer la configuration électronique et le comportement magnétique de Co3+ dans les deux complexes.

5- Calculer la longueur d’onde d’absorption de Co3+ dans ces complexes. En déduire la couleur de ces complexes

.