Filière SMC5

Module: Chimie Minérale II

Recueil de quelques exercices de TD et Contrôles

Elément E2

A- PROPRIETES DES ELEMENTS DE TRANSITION

Exercice I

- Le tableau suivant donne le moment magnétique expérimental (μ_{exp}) des ions de transition $3d^n$. Dans l'hypothèse de l'ion libre déterminer:

1- le terme spectroscopique caractérisant l'état fondamental de chaque ion.
2- Le moment magnétique effectif (μ_{SS}) dans l'hypothèse du moment orbital bloqué correspondant à l'état fondamental de chaque ion.
3- Le moment magnétique résultant dans le cas du couplage spin-orbite (μ_{SL}) correspondant à l'état fondamental de chaque ion.
4- Comparer les valeurs calculées aux valeurs expérimentales. Conclure.

Ions	**μ_{exp} (μ_B)**
Ca^{2+}, Ti^{4+}	0
Ti^{3+}, V^{4+}	1.7-1.8
Ti^{2+}, V^{3+}	2.8
V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	3.8
Cr^{2+}, Mn^{3+}	4.9
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5.9
Fe^{2+}	5-5.4
Co^{2+}	4.1-5.2
Ni^{2+}	2.8-4
Cu^{2+}	1.7-2.2
Cu^{+}, Zn^{2+}	0

Exercice II

1- Quelles sont les propriétés physico-chimiques des éléments de transition d?
2- La chimie des ions de transition est très riche en complexes, trois théories sont utilisées pour décrire la liaison dans ces complexes: décrire brièvement ces trois théories. Quelle est celle qui est théoriquement la plus fondée ?

B- THEORIE DE LA LIAISON DE VALENCE

Exercice I

Pour les complexes ci-dessous:

Complexes	μ_{exp} (μ_B)
$K_3[TiF_6]$	1.70
$[V(H_2O)_6]^{3+}$	3.10
$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	5.92
$K_3[Fe(CN)_6]$	2.85
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	0

Déterminer:

a- le degré d'oxydation de l'ion de transition,
b- le nombre d'e célibataires,
c- l'état d'hybridation,
d- le comportement magnétique.

Z = 22(Ti), 23(V), 25(Mn), 26(Fe), 27(Co)

Exercice II

1) Dans le cadre de la théorie de la liaison de valence, compléter le tableau ci-dessous:

Complexe	Z	Ion nd^x	Géométrie	Hybridation	μ_{eff} (μ_β)	Comportement magnétique
$[Cu(H_2O)_2]^+$	29		Linéaire			
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	28		Carré plan		0	
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	30		Tétraédrique			
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	26		Octaédrique		5.92	
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	26		Octaédrique		1.73	

Exercice III

Le tableau ci-dessous donne le moment magnétique expérimental (μ_{exp}) de quelques ions de transition dans des complexes octaédriques. Compléter ce tableau dans le cadre de la théorie de la liaison de valence.

Complexe	Z	Cation	nd^x	Nbre d'e célibat.	Hybridation	μ_{exp} (μ_β)	Comportement magnétique
$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	25					5.92	
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	26					2.85	
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	27					0	

C- THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

Exercice I

1- Quel est l'effet du champ cristallin de symétrie octaédrique et tétraédrique sur la configuration d'un ion de transition d^x ($0 \leq x \leq 10$) ?
2- Quels sont les ions d^x qui peuvent donner deux configurations différentes selon l'intensité du champ crée par les ligands ?
3- Calculer l'énergie de stabilisation par le champ cristallin (ESCC) des ions d^x ($4 \leq x \leq 7$) en fonction de l'intensité du champ cristallin octaédrique Δ_o pour les deux états haut spin (HS) et bas spin (BS).
4- Calculer l'énergie d'échange Δ_{ex} des ions d^x ($4 \leq x \leq 7$) en fonction de l'énergie de couplage K (K=énergie d'échange pour 2 électrons à spins parallèles).
5- Exprimer l'énergie de configuration des ions d^x ($4 \leq x \leq 7$) en fonction de Δ_o et K (négliger le terme coulombienne E_{rep} résultant de la répulsion entre les électrons.
6- En déduire une condition pour que les ions d^4 à d^7 présentent un état (BS).
i- Calculer (ESCC) des ions d^x ($1 \leq x \leq 3$ et $8 \leq x \leq 10$) en fonction de l'intensité du champ cristallin Δ_o pour les deux états (HS) et (BS).
ii- Tracer la variation de $\left|ESCC\right|$ en fonction de x, des ions d^x ($0 \leq x \leq 10$) dans un potentiel octaédrique pour les deux états HS et BS (sur papier millimétré).

Exercice II

Les oxydes SrO, CaO et NiO cristallisent avec la structure de type NaCl. Les paramètres de mailles sont respectivement : 5.16; 4.81; 4.16Å.
1- Quelle est la symétrie du site occupé par les ions dans cette structure.
2- Calculer l'enthalpie de cristallisation (ΔH_{crist}) de ces oxydes par la méthode électrostatique de Born-Mayer.
3- Calculer ΔH_{crist} par la méthode thermodynamique de Born-Haber.
4- Comparer les valeurs trouvées par les deux méthodes. Expliquer la différence observée pour NiO.
5- L'introduction du champ cristallin permet d'ajuster les résultats:
a- Déterminer la valeur de l'éclatement du champ cristallin dans NiO.
b-En déduire la longueur d'onde λ(en nm) de la radiation lumineuse absorbée par NiO.

Données: Constante de Madelung: *M*=1.748; Constante de Born–Mayer: ρ=0.30Å; $\mathbf{e}^2 N /4\pi\varepsilon_o$=1389.098 kJ/mole; h=6.625 10^{-34} J s; c=2.997 10^8 m/s
Z (Sr)=38; Z(Ca)=20; Z(Ni)=28
ΔH_{form}(SrO): -593, (CaO): -639, (NiO): -242KJ/mole
ΔH_{sub}(Sr): 163, (Ca): 175, (Ni): 422KJ/mole
ΔH_{ion}(Sr): 1605, (Ca): 1745, (Ni): 2495KJ/mole
$\Delta H_{diss}(O_2)$=493KJ/mole
$O + 2e \rightarrow O^{2-}$ ΔH_a = 710KJ

Exercice III

Les enthalpies d'hydratation $\Delta H°_{hyd}$ expérimentale et calculée de l'ion Cu^{2+} sont respectivement: -718 Kcal/mole et -696 Kcal/mole.

1- Expliquer la différence entre les deux valeurs.

2- Déterminer la valeur de Δ_o (en cm^{-1}).

3- Déterminer la valeur de la longueur d'onde relative au maximum d'absorption de $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Cette valeur est elle compatible avec la couleur bleue de Cu^{2+}.

4- Expliquer le changement de coloration observable par addition d'ammoniac à une solution aqueuse d'ions cuivriques.

Z(Cu) = 29 23.09Kcal/mole ≈ 8065 cm^{-1}

Exercice IV

Les sels des ions de la première série de transition sont généralement solubles dans l'eau. Leurs enthalpies d'hydratation (ΔH_{hyd}) expérimentales à 25℃ sont:

Ion	Ti^{2+}	V^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$\Delta H°_{hyd}(kJmol^{-1})$	-2 465	-2 725	-2 775	-2 840	-2 915	-3 000	-2 930

1- Tracer la courbe de variation de $\Delta H°_{hyd}$ en fonction du nombre d'électrons d.

2- Expliquer l'allure de cette courbe.

3-en déduire la configuration électronique de l'ion Mn^{2+} hydraté $[Mn(H_2O)]$.

4- Evaluer l'enthalpie d'hydratation des ions Cr^{2+} et Ni^{2+}.

Exercice V

1- Que représente l'effet Jahn Teller ? Dans quel cas il peut être observé?

2- Représenter l'évolution du diagramme des orbitales d lorsque l'effet Jahn Teller augmente.

3- CrF_2 et MnF_2 cristallisent avec une structure de type rutile. La coordinence de Cr^{2+} et Mn^{2+} est égale à 6. Les polyèdres de coordination sont tels que:

- dans MnF_2 les 6 liaisons (Mn-F) sont de même longueur.
- dans CrF_2 4 liaisons (Cr-F) = 2.00Å et 2 liaisons (Cr-F)=2.43 Å.

Expliquer l'origine de cette différence.

Exercice VI

Pour les deux complexes octaédriques $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ et $[Co(CN)_6]^{3-}$:

1- Calculer l'énergie de stabilisation par le champ cristallin (E_{scc}) de Co^{3+} (d^6) dans les deux états HS et BS en fonction de Δ_o.

2- Calculer l'énergie d'échange (Δ_{ex}) de Co^{3+} 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 Co^{3+} dans les deux états HS et BS en fonction de Δ_o et K. (négliger l'énergie coulombienne résultant de la répulsion entre les électrons).

4- Sachant que K~ -6000cm^{-1}, Δ_o=18200cm^{-1} pour $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ et Δ_o=33500cm^{-1} pour $[Co(CN)_6]^{3-}$, déterminer la configuration électronique et le comportement magnétique de Co^{3+} dans les deux complexes.

5- Calculer la longueur d'onde d'absorption de Co^{3+} dans ces complexes. En déduire la couleur de ces complexes.

Pr. N. EL JOUHARI
UNIVERSITE MOHAMMED V–AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE.

Exercice VII

1) Quelles sont les théories utilisées pour décrire la liaison dans les complexes des éléments de transition.
2) Représenter l'effet d'un champ cristallin octaédrique sur les orbitales d de l'ion de transition Cu^{2+} ($3d^9$). En déduire sa configuration.
3) Que représente l'effet Jan Teller dans un complexe ML_6?
4) Représenter l'effet Jan Teller sur les orbitales d de l'ion Cu^{2+} dans le cas où les 2 ligands suivant z s'éloignent de l'ion Cu^{2+}. Quelle est la nouvelle configuration de l'ion Cu^{2+}.

Exercice VIII

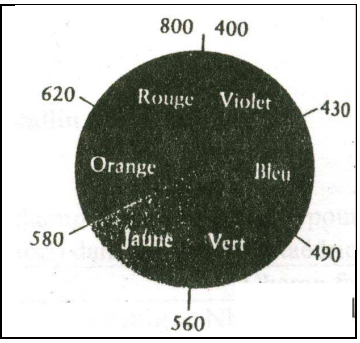
1) Décrire brièvement la théorie du champ cristallin.
2) Représenter schématiquement l'effet d'un champ cristallin octaédrique sur les orbitales d d'un ion de transition.
3) Comment évolue le diagramme des orbitales d dans le cas d'une distorsion tétragonale de l'octaèdre de coordination (allongement selon oz) ? Donner le nom de cet effet.
4) Quelle est la symétrie du complexe dans le cas limite de cette déformation ?

Exercice IX

Pour les complexes de Co^{3+} ($3d^6$) ci-dessous:

1) Donner la relation entre l'éclatement **Δo** dû au champ cristallin octaédrique et la longueur d'onde λ_{abs} du maximum d'absorption.
2) Calculer λ_{abs} et en déduire la couleur pour les trois complexes ci-dessous.
3) Donner la configuration de Co^{3+} dans ces complexes.

Complexe	**Δo(cm^{-1})**	**λ_{abs} (nm)**	**Couleur**	**Configuration de Co^{3+}**
$[Co(CN)_6]^{3-}$	34129			
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	22988			
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	18518			



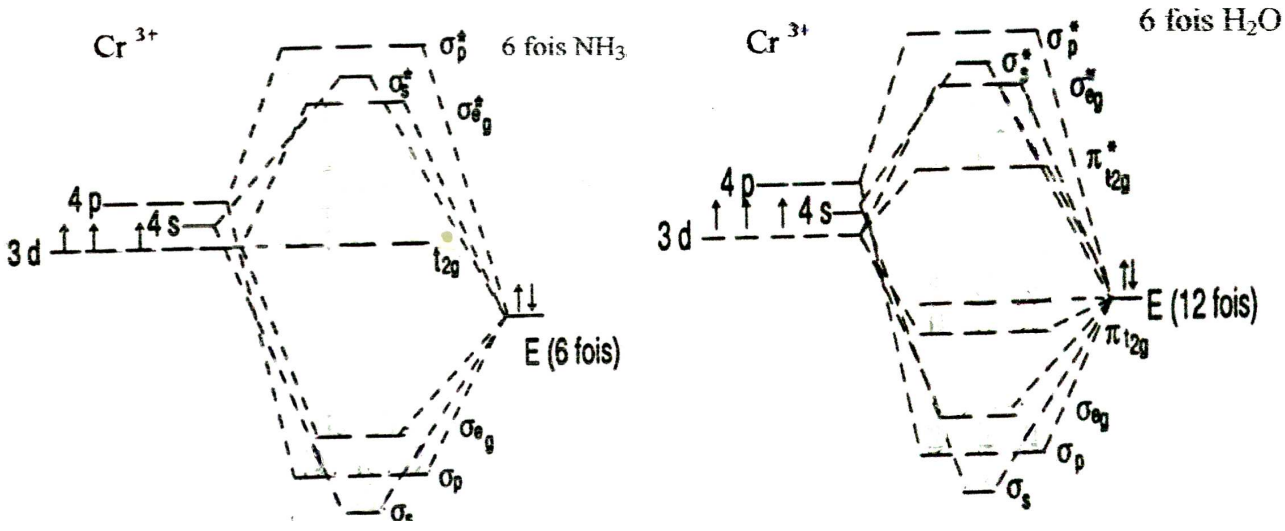
D- THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES

Exercice I

1) Quelles sont les orbitales qui interviennent lors de la formation d'un complexe d'élément de transition.
2) Classer ces orbitales par ordre d'énergie croissant.
3) Quels sont les ligands donneurs σ.
4) Quels sont les ligands donneurs σ et π.
5) Quels sont les ligands donneurs σ et accepteurs π.
6) Représenter les différents types de diagrammes des orbitales moléculaires des complexes octaédriques selon que le ligand est donneur σ, donneur σ et π ou donneur σ et accepteur π.

Exercice II

1) Compléter les diagrammes moléculaires des deux complexes $Cr[(NH_3)_6]^{3+}$ et $Cr[(H_2O)_6]^{3+}$ en remplissant les orbitales moléculaires par les électrons provenant des ligands et du chrome. Z(Cr) = 24.
2) Préciser les orbitales moléculaires liantes, antiliantes et non liantes.
3) Par analogie avec la théorie du champ cristallin définir les éclatements $\Delta(NH_3)$ et $\Delta(H_2O)$.
4) Expliquer l'origine de la différence observée entre les deux diagrammes et par conséquent la propriété importante de la série spectrochimique: $\Delta(H_2O)<\Delta(NH_3)$.
5) Sachant que $\Delta(NH_3)=21600cm^{-1}$ et $\Delta(H_2O)=17400cm^{-1}$, peut on distinguer entre les deux complexes à l'œil nu ?



$Cr[(NH_3)_6]^{3+}$ **$Cr[(H_2O)_6]^{3+}$**

Diagrammes des orbitales moléculaires