

EXERCICES SUR LES COMPLEXES DE COORDINATION

EXERCICE I203 – NOMENCLATURE DE COMPLEXES
EXERCICE I204 – COMPLEXES STEREOISOMERES
EXERCICE I205 – ELECTRONS NON APPARIES DANS UN COMPLEXE
EXERCICE I206 – CHAMP CRISTALLIN ET COMPLEXES DE Mn
EXERCICE I207 – CHAMP CRISTALLIN ET COMPLEXES DE Fe
EXERCICE I208 – TRANSITION D'UN COMPLEXE DE TITANE
EXERCICE I209 – CHAMP CRISTALLIN ET COMPLEXES DE Co
EXERCICE I210 – CHAMP CRISTALLIN ET COMPLEXES DE Mn et Ni
EXERCICE I203 – NOMENCLATURE DE COMPLEXES correction
EXERCICE I204 – COMPLEXES STEREOISOMERES correction
EXERCICE I205 – ELECTRONS NON APPARIES DANS UN COMPLEXE correction
EXERCICE I206 – CHAMP CRISTALLIN ET COMPLEXES DE Mn correction
EXERCICE I209 – TRANSITION D'UN COMPLEXE DE TITANE réponses

EXERCICE I203 – NOMENCLATURE DE COMPLEXES

Ecrire les formules des ions complexes ou composés suivants :

- oxotétrafluorochromate (III) de potassium
- ion hydroxopentaaquoaluminium (III)
- ion pentacyanocarbonylferrate (II)
- octacyanotungstate (V) de potassium dihydraté
- dichlorotétraamminecobaltate (III) de sodium
- tétrachlorocobaltate (II)
- bromure de tétraaquocuivre (II)

h. Désigner les composés suivants en utilisant les règles de nomenclature des complexes :



EXERCICE I204 – COMPLEXES STEREOISOMERES

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ est un coordinat appelé éthylènediamine.

- Combien de positions de coordinations ce ligand compte-il ? Comment est-il appelé ?
- Préciser le degré d'oxydation du métal central dans les ions complexes suivants :
 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ et $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^+$
- Identifier et représenter les stéréoisomères possibles pour ces complexes (le platine donne des complexes plan carré).

EXERCICE I205 – ELECTRONS NON APPARIES DANS UN COMPLEXE

Prévoir le nombre d'électrons non appariés dans les complexes suivant en représentant le diagramme d'énergie des orbitales d d'après le modèle du champ cristallin, sachant que l'eau est un ligand à champ faible et que les ions cyanure et l'ammoniac sont des ligands à champ fort :



Données : Cr : Z=24, Ru : Z=44, Rh : Z =45.

EXERCICE I206 – CHAMP CRISTALLIN ET COMPLEXES DE Mn

On considère le complexe 1 formé entre le manganèse, l'ion chlorure et l'ion glycinate $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ de formule $[\text{MnCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]^{2-}$ et qui possède un moment magnétique de 5,9 magnétons de Bohr ($5,9 \mu_B$). Par action d'ions cyanure CN^- , l'ion complexe 1 est converti en un ion complexe 2 dont l'analyse donne comme formule brute $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_2\text{Mn}]^{3-}$ et qui possède un moment magnétique de 1,7 magnétons de Bohr ($1,7 \mu_B$).

- Quel est le degré d'oxydation de Mn ?
- Indiquer comment s'effectue la coordination entre Mn et un ion glycinate.
- Donner la structure du complexe 2.
- Etablir le diagramme d'énergie des orbitales d du manganèse dans ces deux complexes d'après le modèle du champ cristallin.
- Observera-t-on un changement des propriétés optiques du complexe lors de la réaction ? Justifier.

Données : Mn : Z = 25

EXERCICE I207 – CHAMP CRISTALLIN ET COMPLEXES DE Fe

Les complexes octaédriques suivants sont caractérisés par l'intensité du champ cristallin créé par chaque type de ligand :

Complexes	$\Delta E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	10400
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	35000

ΔE est le champ cristallin représentant l'écart d'énergie entre les deux groupes orbitales d dans le complexe. L'énergie d'appariement de 2 électrons d sont pour les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} respectivement 17600 cm^{-1} et 29875 cm^{-1} .

- indiquer pour chaque complexe le degré d'oxydation de Fe.
- donner la structure électronique des complexes en représentant le diagramme d'énergie des orbitales d d'après le modèle du champ cristallin.
- En déduire les propriétés magnétiques de ces deux complexes (Fe : Z = 26).

EXERCICE I208 – TRANSITION D'UN COMPLEXE DE TITANE

Pour le cation $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, le passage de l'unique électron d de t_{2g} à e_g (les deux niveaux d'énergies orbitales d) s'effectue par absorption d'un photon $\lambda = 493 \text{ nm}$. Calculer dans ce cas ΔE en eV, cm^{-1} et kJ.mol^{-1} .

Données : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, Ti : Z = 22.

EXERCICE I209 – CHAMP CRISTALLIN ET COMPLEXES DE Co

On considère le complexe octaédrique $[\text{CoCl}_6]^{3-}$

- 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 d selon le modèle du champ cristallin. Ce complexe est-il paramagnétique ou diamagnétique ?
- 2) L'addition d'éthylènediamine (**en**), de formule $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, à une solution aqueuse de $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ (de couleur rose), conduit à la formation de l'ion complexe $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$. 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 d selon 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.
- 3) Expliquer au moyen d'une formule développée plane comment s'effectue la coordination entre le métal et le ligand **en**.
- 4) Représenter les différents stéréoisomères de $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$

EXERCICE I210 – CHAMP CRISTALLIN ET COMPLEXES DE Mn et Ni

On considère les complexes de coordination suivants :

1 : $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 2 : $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ 3 : $[\text{MnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 4 : $[\text{MnCl}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$

- a. Quel est le degré d'oxydation du métal dans chaque complexe ?
 - b. Représenter les différents stéréoisomères des complexes 3 et 4.
 - c. Pour les 4 complexes représenter le diagramme de répartition des électrons d selon le modèle du champ cristallin sachant que Cl^- et H_2O sont de ligands à champ faible et CN^- un ligand à champ fort. En déduire le nombre d'électrons non appariés de chaque complexe.
-

EXERCICE I203 – NOMENCLATURE DE COMPLEXES correction

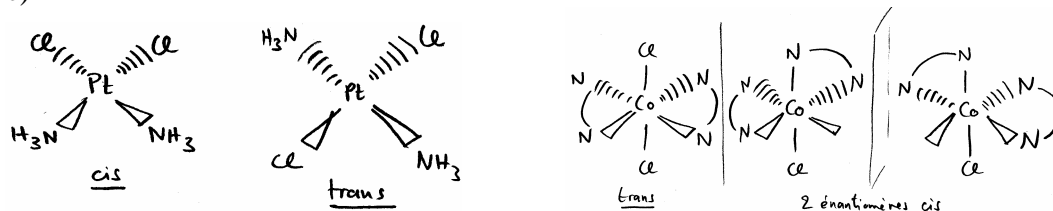
- a. $\text{K}_3[\text{CrOF}_4]$
- b. $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
- c. $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})]^{3-}$
- d. $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- e. $\text{Na}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^-$
- f. $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
- g. $\text{Br}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$
- h. ion hexaaquocobalt (II)
chlorure d'hexaquoichrome (III)
ion pentaammineaquofer (II)
hexacyanoferrate (III) de potassium

EXERCICE I204 – COMPLEXES STEREOISOMERES correction

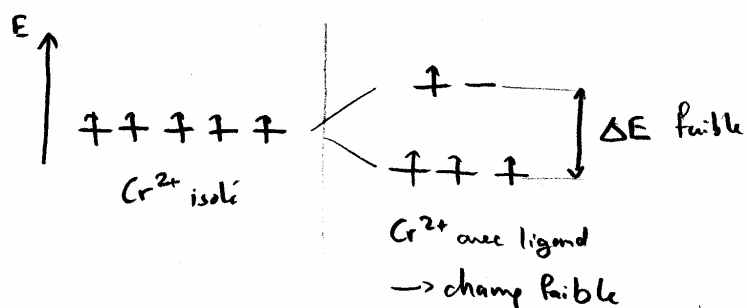
a) L'éthylènediamine peut se lier deux fois, il est bidentate.

b) $\text{no(Pt)} = +\text{II}$, $\text{no(Co)} = +\text{III}$

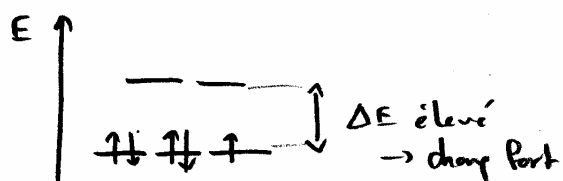
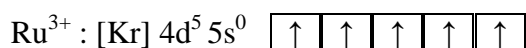
c)



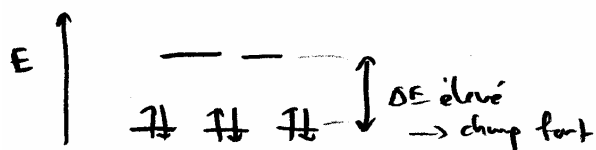
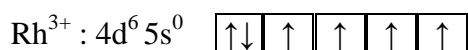
EXERCICE I205 – ELECTRONS NON APPARIES correction



La molécule est paramagnétique (4 électrons célibataires)



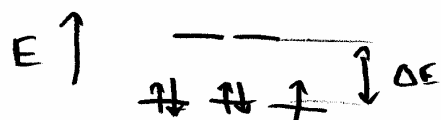
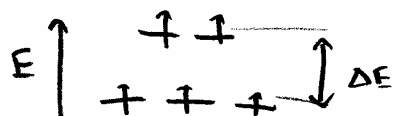
La molécule est paramagnétique (1 électron célibataire)



La molécule est diamagnétique (pas d'électrons célibataire).

EXERCICE I206 – CHAMP CRISTALLIN ET COMPLEXES DE Mn correction

- a) $\text{no}(\text{Mn}) = +\text{II}$
b) Le glycinate se lie deux fois au Mn par un doublet du N et un doublet du O^- .
c) $[\text{Mn}(\text{CN})_4(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})]^{3-}$
d) $\mu_1 = (n(n+2))^{1/2}$ donc $n = 5$ (seule racine possible) champ faible (voir dessin)
 $\mu_2 = (n(n+2))^{1/2}$ donc $n = 1$ champ fort (voir dessin)
e) il y a une transition de 4 électrons dont le niveau d'énergie ΔE correspond à une couleur.



EXERCICE I209 – TRANSITION D'UN COMPLEXE DE TITANE réponses

$$\Delta E = 2,5 \text{ eV}$$
$$\Delta E = 20284 \text{ cm}^{-1}$$
$$\Delta E = 242,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$