

Contrôle Chimie 4

Exercice 1 : (7points)

L'oxyde de calcium CaO cristallise dans une structure de Type NaCl de paramètre de maille $a = 481 \text{ pm}$.

- 1) Représenter la maille élémentaire et déterminer le nombre des ions qui y sont effectivement présent.
- 2) Exprimer le paramètre de maille a en fonction de la masse volumique de CaO, et des masses molaire $M(\text{Ca})$ $M(\text{O})$.
- 3) On note α le rapport des rayons des cations et des anions, $\alpha = r^+/r^-$. Déterminer le rayon du cation, de l'anion et la compacité C du cristal en fonction de a et de α . Calculer r^+ et la compacité C .
- 4) Y a-t-il contact entre les anions.

Données : $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$; $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g/mol}$; $r(\text{O}^{2-}) = 141 \text{ pm}$

Exercice 2 : (7 points)

Les ions cobalt II et cobalt III donne des ions complexes de structure octaédrique.

1. Pour des ions cobalt, l'eau est un ligand à champ faible, l'ammoniac un ligand à champ fort, schématiser le remplissage des niveaux électroniques 3d dans ions suivants en utilisant la théorie du champ cristallin:
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: ion hexaaquocobalt II
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$: ion hexaamminecobalt II
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: ion hexaaquocobalt III
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: ion hexaamminecobalt III
2. Les ions ci-dessus sont-ils paramagnétiques ou diamagnétiques ?
3. On appelle énergie molaire de stabilisation du champ cristallin (ESCC) la différence entre l'énergie molaire de la configuration et l'énergie molaire des électrons dans l'environnement sphérique.
 Calculer l'ESCC pour les ions $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Données : Δ_0 énergie d'éclatement du champ cristallin ; P énergie moyenne d'appariement de 2 électrons

	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Δ_0 kJ/mol	218	274
P kJ/mol	226	226

Exercice 3 : (6 points)

Proposez une structure pour les complexes suivants. Représentez clairement la géométrie autour du métal, les liaisons avec les ligands. Déterminez le nombre d'électrons périphériques des complexes en indiquant le détail de vos calculs.

Donnée : dppe = 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane.

$Z(\text{Ru})=44$ $Z(\text{Re})=75$ $Z(\text{Co})=27$ $Z(\text{Mn})=25$

- $\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)$
- $\text{ReCl}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)(\text{dppe})_2$
- $\text{Co}(\eta^3\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$
- $\text{Mn}(\text{CO})(\text{CN})(\text{dppe})_2$