

58 Ce Cerium	59 Pr Praseodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Hollum	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutétium
90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Américium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobélium	103 Lr Lawrencium

Bloc "f"

res.doc
Document 1 Série 1

res_02.doc
Document 2 corrigé type

I. Introduction et aspects historiques

[Solution n°1 p 14]

L'ensemble des trois nombres (n, l, m) définit une fonction d'onde précise appelée

I. Introduction et aspects historiques

D. I. Notions de complexe (ligands, agents complexants)

- **Un complexe** (ion ou molécule de coordination) est une molécule constituée d'un ou de plusieurs atome(s) central (aux) (ion métallique) lié(s) à un certain
- nombre de **ligands ou coordinats**.
- **Les ligands**, peuvent être des atomes (H, O, Cl, ...etc.), des fragments moléculaires (CR_3 , NR_2 , ...etc.) ou des molécules (NH_3 , PR_3 , $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$, H_2O , ...etc.).
- L'atome central est **un acide de Lewis**, il possède plusieurs lacunes électroniques (orbitales atomiques vides). Les ligands sont **des bases de Lewis**, ils possèdent un ou plusieurs doublets d'électrons libres. Nous pouvons donc imaginer que tout ion positif comme un acide de Lewis est susceptible de s'associer à une base de Lewis pour former un complexe. Les ions **des éléments de transition** sont parmi ceux qui forment un grand nombre de complexes.
- Le nombre de ligands est appelé **nombre de coordination** (sauf dans le cas de ligands polydentates).

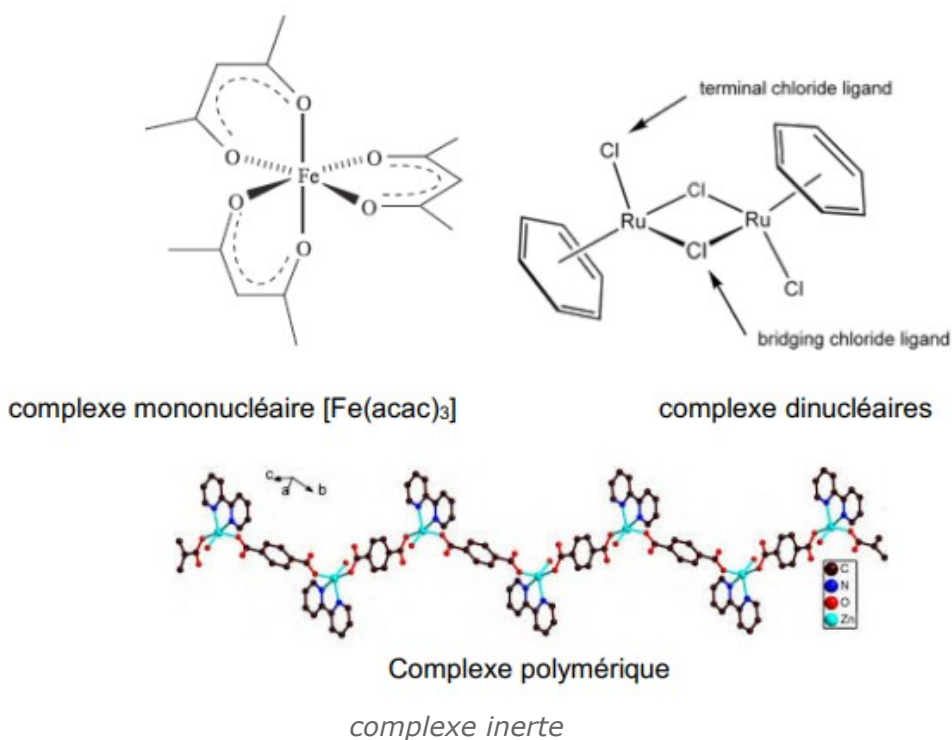
Le ligand peut se coordonner au métal de plusieurs façons :

Un ligand terminal : se coordine à un seul métal.

Un ligand pontant : se coordine à deux métaux ou plus.

Un ligand chélatant : les ligand polydentates, peuvent se coordiner avec deux atomes ou plus avec le même métal, permettant ainsi la formation d'une **structure cyclique**. La formation de tels cycles par coordination est appelée chélation et le ligand est appelé un **ligand chélatant**.

- Les complexes **mononucléaires** ont un seul ion métallique central, les complexes **polynucléaires** ont plusieurs ions métalliques centraux liés par des ligands formants un pont, ou par des liaisons directes métal-métal.
- Un complexe qui réagit rapidement lors de la substitution d'un ligand par un autre est dit **labile**.
- Un complexe qui réagit lentement lors de la substitution d'un ligand par un autre est dit **inerte**.



E. II- Les ligands

Il existe essentiellement deux types de ligands :

- Ceux qui apportent une ou plusieurs paires d'électrons au métal qu'on appelle les ligands "pairs" notés L ou L_n , n étant le nombre de paires d'électrons données au métal. Les ligands L assurent la liaison métal-ligand par les deux électrons d'une paire libre d'un hétéroatome (N, O, P, S, etc.) ou deux électrons d'une liaison entre deux atomes du ligand L.
- Ceux qui apportent un électron ou un nombre impair d'électron au métal, appelés ligands radicalaires notés X (un électron) ou L_nX (nombre impair d'électrons).

F. III-Géométrie des complexes

Un complexe est caractérisé par sa **géométrie** qui dépend de son **nombre de coordination**. Les géométries les plus répandues sont l'**octaèdre** (pour six ligands) et le **tétraèdre** ou **plan carré** (pour quatre ligands).

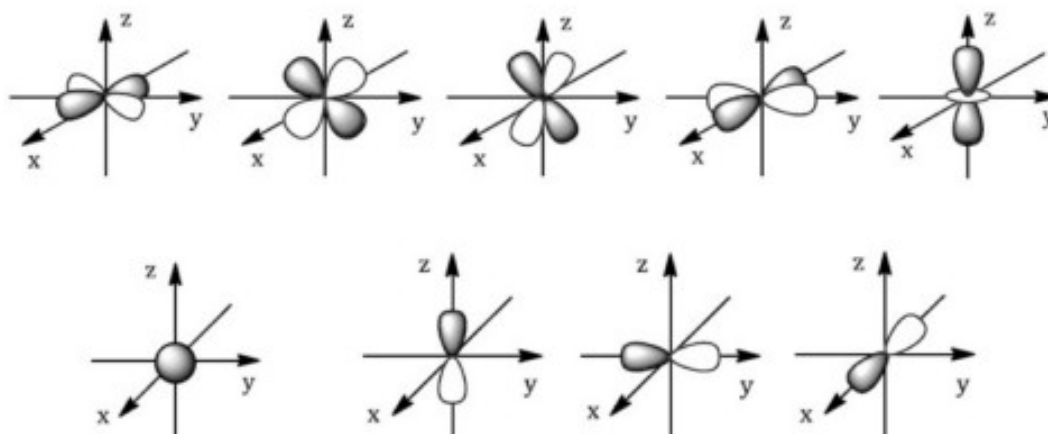
Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des géométries des complexes en fonction du nombre de ligands :

C	Géométrie	Représentation	exemple
2	linéaire		$[\text{NC-Ag-CN}]^+$
3	trigonale		$\text{Pt}_2\text{P}_2(\text{PPh}_3)_2$
	forme de T		$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$
4	tétraédrique		$\text{Pt}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$
	plan carré		$[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{I})_2]^-$
5	bipyramide trigonale		mésityl Cl mésityl
	pyramide à base carrée		$[\text{Co}(\text{CNPh})_5]^{2+}$
6	octaédrique		OC-CO-CO-CO-CO-CO
	pseudo-octaédrique		
	antiprisme		$[\text{WMe}_6]$
7	octaédre cappé		$[\text{ReH}(\text{PR}_3)_5(\text{MeCN})_2]^+$
	biprisme pentagonal		$[\text{IrH}_2(\text{PPh}_3)_2]$

l'ensemble des géométries des complexes

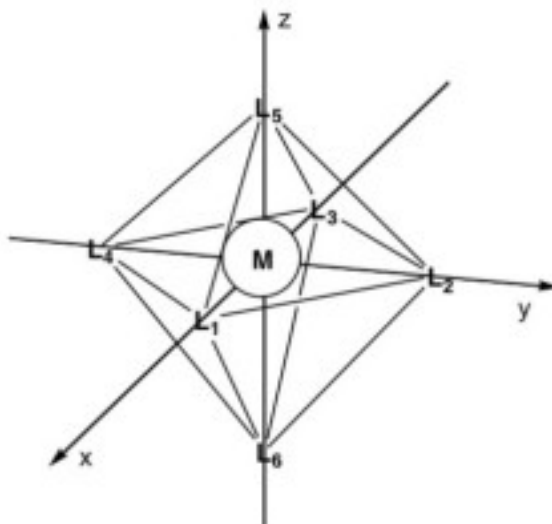
G. IV- Structure électronique : le modèle du champ cristallin

(Levée de dégénérescence des orbitales d dans un champ cristallin octaédrique)



modèle du champ cristallin

Nous allons voir l'influence d'un champ cristallin octaédrique sur l'énergie des orbitales d d'un métal de transition. On considère les ligands du métal de transition comme des charges ponctuelles négatives, situées à une certaine distance du noyau de l'ion métallique, selon une géométrie octaédrique



Les ligands L1 à L6 sont situés aux sommets d'un octaèdre régulier. l'interaction électrostatique (ici la répulsion) ne sera pas la même, sur un électron qui occupe une orbitale d_{z^2} , ou d_{xy} .

H. V- Hybridation des complexes de coordination

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre les ligands (ils apportent des doublets électroniques) et le métal ou l'ion métallique (il possède des orbitales vides) qui permet la formation d'une liaison de coordination.

Le modèle utilise l'hybridation des orbitales nd , $(n+1)s$ $(n+1)p$ et $(n+1)d$ de l'ion de transition pour rendre compte des géométries et des propriétés magnétiques observées dans les complexes.

Le type d'orbitale hybride formée est fonction de la géométrie du complexe :

Nombre de coordination	Géométrie	Orbitale hybride	Exemple
2	linéaire	sp (ou ds)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ou $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	tétraédrique	sp^3 (ou $d^3 s$)	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	carré plan	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	octaédrique	$d^2 sp^3$ (ou $sp^3 d^2$)	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

I. VI- Nomenclature des complexes

La nomenclature est importante dans la Chimie de Coordination en raison de l'existence des isomères. En 1970, l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a recommandé de changer les règles de Nomenclature Inorganique datant de 1957. De nombreux manuels ne respectent pas ces nouvelles

règles.

Les règles à respecter sont les suivantes :

1. Dans l'ion complexe, le nom du ligand ou des ligands précède celui de

- l'atome métallique central (c'est l'inverse dans l'écriture de la formule).
- Le nom du ligand se termine généralement par 'o' si le ligand est négatif ('chloro' pour Cl^- , 'cyano' pour CN^- , 'hydrido' pour H^-) Quelques ligands ont des noms particuliers : 'aqua' pour eau, 'ammine' pour NH_3 , 'carbonyl' pour CO , 'nitrosyl' pour NO .
 - Un préfixe grec (mono, di, tri, tetra, penta, hexa, etc.) indique le nombre de chacun des ligands (mono est omis dans le cas d'un unique ligand d'un type donné). Si le nom du ligand contient lui-même les termes mono, di, tri, eg triphenylphosphine, alors le nom du ligand est mis entre parenthèses et son nombre est donné avec les préfixes bis, tris, tetrakis... Par exemple : $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ est nommé dichlorobis(triphenylphosphine)nickel(II). Pour éviter la confusion, comme dans "diméthylamine" (2 méthylamines séparées ou un seul ligand diméthylamine), il faut pour le premier cas : bis(méthylamine).
 - Un chiffre Romain ou un zéro entre parenthèses est utilisé pour indiquer le nombre d'oxydation de l'atome métallique central.
 - Si l'ion complexe est négatif, le nom du métal finit en 'ate' comme dans ferrate, cuprate, nickelate, cobaltate etc.
 - Si plus d'un ligand est présent dans le complexe, les ligands sont nommés par ordre alphabétique quel que soit leur nombre. Par exemple : NH_3 (ammine) doit être considéré comme un ligand commençant par 'a' et vient avant Cl^- (chloro).



Exemple

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: ion **hexaaqua**fer(II)

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$: ion **tetraammine**dichlorocobalt(III)

$[\text{PtBrClI}(\text{H}_2\text{O})]^-$: ion **aqua**bromochloroiodoplatin**ate**(II)

res.pdf
Document 3

res_02.pdf
Document 4

I. Introduction et aspects historiques

[Solution n°2 p 14]

La géométrie des molécules est déterminée grâce à la méthode VSEPR donnée par l'expression : AX_nE_m , C'est quoi A ?

Solution des exercices

> Solution n°1 (exercice p. 8)

L'ensemble des trois nombres quantiques (n , l , m) définit une fonction d'onde précise appelée orbitale

> Solution n°2 (exercice p. 13)

A c'est l' atome central

Bibliographie

- [1] P. W. ATKINS, D.F. SHRIVER. Chimie inorganique, Ed BOEK, 2001.
- [2] M. PETROV, L. MIKHILEV. Chimie minérale, Ed MIR, Moscow. 1981
- [3] C.E. HOUSECROFT. A.G. SHARPE, Inorganic chemistry, 2nd Ed BOEK. 2005.
- [4] R. DIDIER. Chimie générale, Cours et exercices résolus, Tec & Doc. 2004
- [5] https://fr.wikipedia.org/wiki/éléments_chimique.
- [6] [http://www.foad.uadb.edu.sn/mod/book/tool/print/index.php?id=1437\(NOX\)](http://www.foad.uadb.edu.sn/mod/book/tool/print/index.php?id=1437(NOX))
- [7] Abdallah AMMI-SAID, Ammi-Chimie, Première édition 2014
- [8] Plusieurs Cours téléchargés comme: Cours de S. Benyahia.Cours et exercices de chimie minérale de Z. Graba-Benkhodja