

Licence de Chimie L3
Durée 1 heure et 30 minutes
Cours de chimie de coordination (M. HENRY)

Autorisés: Classification périodique, Modèles moléculaires et Calculatrice réglementaire.

1. Le complexe pentaammine-nitrito-rhodium dichlorure peut être obtenu comme un solide blanc en traitant du pentaammine-aquo-rhodium trichlorure avec du nitrite de sodium dans l'acide chlorhydrique 12M. Le spectre IR du complexe fraîchement préparé (isomère I) se caractérise par deux bandes à 1460 et 1065 cm^{-1} . Ces deux bandes disparaissent au cours du temps au profit de deux nouvelles bandes à 1410 et 830 cm^{-1} (isomère II) avec une constante de vitesse de 10^{-4} s^{-1} à température ambiante correspondant à une énergie d'activation de $\Delta H^\ddagger = +75 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et une entropie d'activation de $\Delta S^\ddagger = -67 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Sachant que l'ion nitrite est de symétrie C_{2v} , complétez le diagramme d'OM donné ci-après en indiquant pour chaque niveau son label de symétrie ainsi que l'énergie de recouvrement angulaire σ ou π liante ou antiliante prévue par le modèle AOM. Ce diagramme d'OM est-il en accord avec la structure de Lewis de cet ion ? Quel est le degré d'oxydation du rhodium dans les complexes étudiés ? Expliquez pourquoi l'ion nitrite peut substituer la molécule d'eau en comparant les charges partielles sur l'atome d'oxygène dans ces deux ligands. Comparez la charge partielle sur l'atome d'azote et l'atome d'oxygène dans l'ion nitrite et en déduire la structure probable de l'isomère instable I. Comment atteindre la même conclusion sans faire appel aux charges partielles ? Dessinez la HOMO et la LUMO de l'ion nitrite. L'ion nitrite est-il un ligand π -donneur ou π -accepteur ? En vous basant sur la nature de la HOMO de l'ion nitrite proposez une structure pour l'isomère II thermodynamiquement stable. Établir la levée de dégénérescence des orbitales d du rhodium dans le fragment pentaammine-rhodium pour une symétrie C_{2v} . Discutez des propriétés optiques et magnétiques attendues pour l'isomère II. Pour quelle raison la transformation entre les isomères I et II prend-elle plusieurs heures ? Cette transformation ne se produit pas dans le cas du complexe pentaammine-nitrito-chrome dichlorure, pourquoi ? (15 points).

2. Combien de stéréoisomères attendez-vous pour un complexe octaédrique de formule $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]$? Représentez tous ces stéréoisomères. Combien y a-t-il de diastéréoisomères et combien de paires d'énantiomères ? (5 points).

Orbitale	Θ_σ^2
px	$\sin^2\theta \cos^2\varphi$
py	$\sin^2\theta \sin^2\varphi$
pz	$\cos^2\theta$
Orbitale	Θ_π^2
px	$1 - \sin^2\theta \cos^2\varphi$
py	$1 - \sin^2\theta \sin^2\varphi$
pz	$\sin^2\theta$

Oxygène	Angle θ	Angle φ
1	$\pi/3$	$\pi/2$
2	$-\pi/3$	$-\pi/2$

$\begin{Bmatrix} ab \\ cd \\ ef \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} ab \\ ce \\ df \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} ab \\ cf \\ de \end{Bmatrix}$
$\begin{Bmatrix} ac \\ bd \\ ef \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} ac \\ be \\ df \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} ac \\ bf \\ de \end{Bmatrix}$
$\begin{Bmatrix} ad \\ bc \\ ef \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} ad \\ be \\ cf \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} ad \\ bf \\ ce \end{Bmatrix}$
$\begin{Bmatrix} ae \\ bc \\ df \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} ae \\ bd \\ cf \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} ae \\ bf \\ cd \end{Bmatrix}$
$\begin{Bmatrix} af \\ bc \\ de \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} af \\ bd \\ ce \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} af \\ be \\ cd \end{Bmatrix}$

Électronégativité moyenne: $\langle \chi \rangle = (\sum \sqrt{\chi_i} + 1,36 \times z) / (\sum 1 / \sqrt{\chi_i})$

Charge partielle: $q_i = (\langle \chi \rangle - \chi_i) / 1,36 \sqrt{\chi_i}$

Électronégativités : H = 2,10 ; N = 3,07 ; O = 3,50

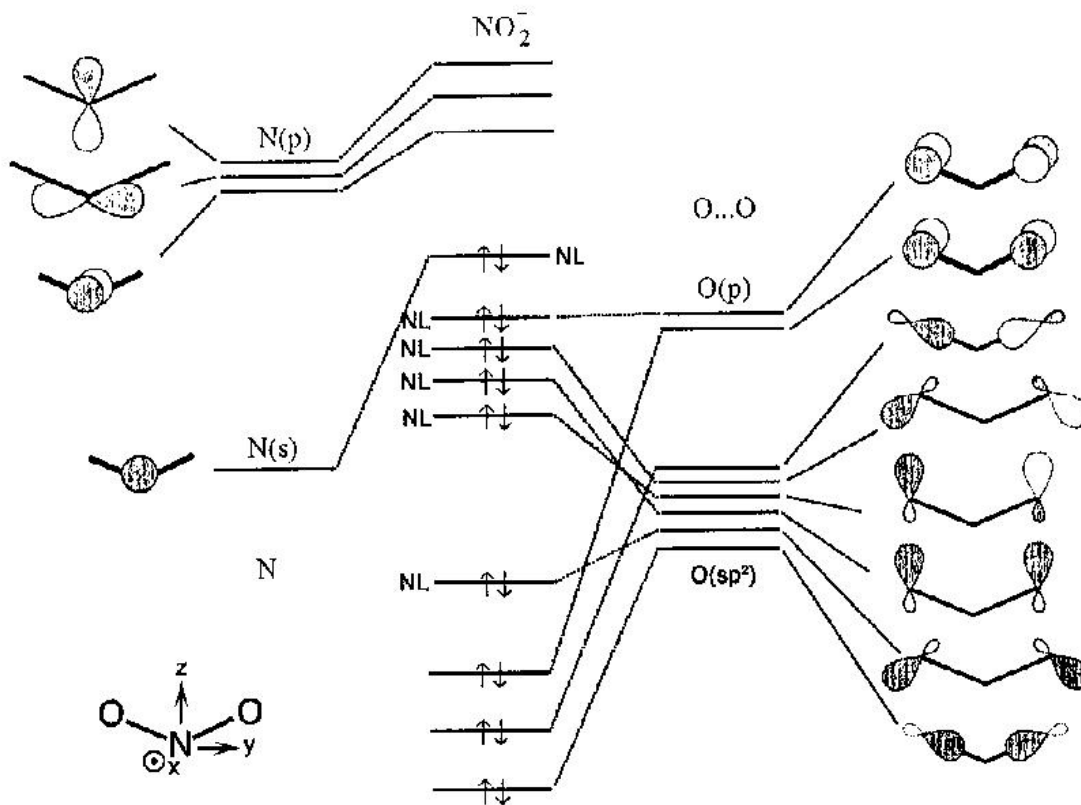


Diagramme simplifié d'OM pour l'ion nitrite NO_2^- . Les niveaux marqués NL, seront considérés comme non-liants dans le cadre de l'approximation AOM.

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear, rotations	quadratic
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Table de caractère du groupe C_{2v}