

Master de Chimie - Spécialité "Chimie Moléculaire et Supramoléculaire"
UE Chimie Inorganique I
Module Spectroscopie électronique des complexes de métaux de transition et post-transitionnels
Examen de la session de Janvier 2008
Durée 1h00 sans documents

*L'examen comporte deux pages de texte, une Annexe de données,
et une Annexe avec un diagramme de Tanabe Sugano à rendre avec la copie*

*Le numéro d'anonymat est à mettre sur le diagramme de Tanabe Sugano
Ne seront considérées comme correctes que les réponses justifiées*

I] Les spectres d'absorption des complexes $[\text{VCl}_6]^{2-}$ et $[\text{VF}_6]^{2-}$ présentent chacun une bande située à $\lambda = 654 \text{ nm}$ pour $[\text{VCl}_6]^{2-}$ et à $\lambda = 497 \text{ nm}$ pour $[\text{VF}_6]^{2-}$.

1) (1 point) Quel est le degré d'oxydation n du vanadium dans ces deux complexes? Quelle est la configuration électronique du métal dans ces deux complexes?

2) (2 points) Pourquoi n'y a-t-il qu'une seule bande? Assigner la transition correspondante.

3) (2 points) Expliquer les raisons de la différence entre la valeur de λ dans $[\text{VCl}_6]^{2-}$ et la valeur de λ dans $[\text{VF}_6]^{2-}$.

II] On considère le complexe $[\text{FeF}_6]^{3-}$ dont le diagramme de Tanabe-Sugano est donné en Annexe 2.

1) (1 point) Quel est le degré d'oxydation n du fer dans ce complexe? Déterminer la configuration électronique de l'ion libre Fe^{n+} .

2) (1 point) Trouver le terme fondamental correspondant. Quelle est sa multiplicité?

3) (2 points) La dégénérescence de ce terme fondamental peut-elle être levée par couplage spin-orbite?

4) (2 points) Le premier terme excité de l'ion libre Fe^{n+} se situe à 32000 cm^{-1} au dessus du terme fondamental. En utilisant les données fournies dans les deux annexes et en supposant que $C = 4B$, calculer le paramètre de Racah B pour l'ion libre Fe^{n+} .

5) (1 point) En utilisant la série spectrochimique fournie dans l'Annexe1, indiquer si le complexe est à spin haut ou à spin bas. Evaluer l'énergie de stabilisation du champ cristallin dans $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

6) (1 point) Les trois premières bandes d'absorption du complexe $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ont une intensité très faible et se situent à 14200 cm^{-1} , 19700 cm^{-1} et 25400 cm^{-1} .

Remarque importante : On indique que les trois états électroniques excités correspondants sont issus du premier terme excité de l'ion libre Fe^{n+} .

Quelles sont les raisons de la très faible intensité de ces bandes ? Pourquoi peut-on néanmoins les observer ?

7) (2 points) La bande à 25400 cm^{-1} est très fine. Pourquoi ?

8) (3 points) En utilisant le diagramme de Tanabe-Sugano fourni en Annexe, trouver une valeur approchée de Δ_o (cm^{-1}) et de B' (cm^{-1}) pour le complexe $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

9) (2 points) Comparer la valeur de B' à la valeur de B calculée en II-4. Comment appelle-t-on l'effet qui rend compte de la différence entre B' et B . Expliquer brièvement en quoi consiste cet effet.

Annexe 1

Paramètres de Racah. On rappelle que $C/B = 4$

d^2

$$^3F = A - 8B$$

$$^3P = A + 7B$$

$$^1G = A + 4B + 2C$$

$$^1D = A - 3B + 2C$$

$$^1S = A + 14B + 7C$$

d^3

$$^4F = 3A - 15B$$

$$^4P = 3A$$

$$^2H = 2P = 3A - 6B + 3C$$

$$^2G = 3A - 11B + 3C$$

$$^2F = 3A + 9B + 3C$$

$$^2D = 3A + 5B + 5C \pm (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2}$$

d^4

$$^5D = 6A - 21B$$

$$^3H = 6A - 17B + 4C$$

$$^3G = 6A - 12B + 4C$$

$$^3F = 6A - 5B + 5/2C \pm 3/2(68B^2 + 4BC + C^2)^{1/2}$$

$$^3D = 6A - 5B + 4C$$

$$^3P = 6A - 5B + 5/2C \pm 1/2(912B^2 - 24BC + 9C^2)^{1/2}$$

$$^1I = 6A - 15B + 6C$$

$$^1G = 6A - 5B + 7/2C \pm 1/2(708B^2 - 12BC + 9C^2)^{1/2}$$

$$^1F = 6A + 6C$$

$$^1D = 6A + 9B + 7/2C \pm 3/2(144B^2 - 8BC + C^2)^{1/2}$$

$$^1S = 6A + 10B + 10C \pm 2(193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2}$$

d^5

$$^6S = 10A - 35B$$

$$^4G = 10A - 25B + 5C$$

$$^4F = 10A - 13B + 7C$$

$$^4D = 10A - 18B + 5C$$

$$^4P = 10A - 28B + 7C$$

$$^2I = 10A - 24B + 8C$$

$$^2H = 10A - 22B + 10C$$

$$^2G = 10A - 13B + 8C$$

$$^2G' = 10A + 3B + 10C$$

$$^2F = 10A - 9B + 8C$$

$$^2F' = 10A - 25B + 10C$$

$$^2D' = 10A - 4B + 10C$$

$$^2D = 10A - 3B + 11C \pm 3(57B^2 + 2BC + C^2)^{1/2}$$

$$^2P = 10A + 20B + 10C$$

$$^2S = 10A - 3B + 8C$$

Série spectrochimique simplifiée des ligands:



