

**Master de Chimie - "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 2009 - Durée 1h00 sans documents**

*L'examen comporte une page de texte et une Annexe ( diagramme de Tanabe Sugano) à rendre avec la copie . Le numéro d'anonymat est à mettre sur l'Annexe  
Ne seront considérées comme correctes que les réponses justifiées*

Soit le complexe octaédrique  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  ( $Z(\text{Co}) = 27$ ). On indique que le ligand bipyridine dans le complexe  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  est un ligand à champ faible. On donne en Annexe le diagramme de Tanabe-Sugano pour des complexes de  $\text{Co}^{2+}$ .

1) (1 point) Donner la configuration électronique de l'ion libre  $\text{Co}^{2+}$ , le terme fondamental correspondant. Quelle est la multiplicité de ce terme?

2) a) (1 point) Trouver le nombre de niveaux J issus du terme fondamental par couplage spin-orbite. Quelle est la multiplicité de ces niveaux?

b) (1 point) Quel est le niveau fondamental?

c) (2 points) Sachant que la valeur absolue de la constante de couplage spin-orbite  $\lambda$  associée au terme spectroscopique fondamental est  $180 \text{ cm}^{-1}$ , déterminer (en  $\text{cm}^{-1}$ ) les énergies des différents niveaux J par rapport au terme fondamental.

3) (1 point) Quel est le premier terme excité de l'ion libre  $\text{Co}^{2+}$ ?

4) a) (1 point) Quelle est la configuration électronique de l'état fondamental du complexe  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ?

b) (1 point) Quels sont, dans le complexe  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ , les états électroniques issus du terme fondamental et du premier terme excité de l'ion  $\text{Co}^{2+}$ ?

c) (1 point) Quelles sont les transitions électroniques permises par la règle de sélection de spin?

5) Le spectre visible du complexe  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  présente deux bandes à 885 nm et à 454 nm.

a) (2 points) On indique que ces deux bandes correspondent à des transitions de l'état fondamental vers des états excités de même multiplicité orbitale que l'état fondamental. En vous aidant du diagramme de Tanabe-Sugano fourni en Annexe, assigner ces bandes à 885 nm et à 454 nm.

b) (3 points) En déduire une valeur approchée (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\Delta_o$  et de B pour le complexe  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ .

c) (1 point) La valeur de B pour l'ion libre  $\text{Co}^{2+}$  est  $1120 \text{ cm}^{-1}$ . Quelle est la raison de la différence entre cette valeur et celle que vous avez calculée pour  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ?

d) (1 point) Calculer (en  $\text{cm}^{-1}$ ) l'énergie de stabilisation du champ cristallin de  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ .

7) Le complexe  $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$  (terpy = terpyridine) en solution dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  est un complexe bas-spin.

a) (1 point) Quelle est dans ce cas la configuration électronique de l'état fondamental du complexe  $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ ?

b) (3 points) Assigner les transitions électroniques permises par la règle de sélection de spin?

Annexe

