

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 2^{ème} session de 2009
Durée 1h00 sans documents

*L'examen comporte deux pages de texte et 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] Le complexe $[\text{Co}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ ($Z(\text{Co}) = 27$) présente un spectre d'absorption avec trois bandes, respectivement à $\nu_1 = 7410 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 14600 \text{ cm}^{-1}$, et $\nu_3 = 18700 \text{ cm}^{-1}$. Le diagramme de Tanabe-Sugano correspondant est donné en Annexe. Le diméthylsulfoxyde est un ligand à champ faible.

1) (1 point) Représenter le complexe $[\text{Co}(\text{DMSO})_6]^{2+}$.

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

3) (3 points) Trouver les niveaux J issus du terme fondamental par couplage spin-orbite. Quelle est la multiplicité de ces niveaux? Quel est le niveau fondamental?

4) (3 points) a) Quelle est la configuration électronique de l'état fondamental du complexe $[\text{Co}(\text{DMSO})_6]^{2+}$?

b) Quels sont, dans le complexe $[\text{Co}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ les états électroniques issus du terme fondamental et du premier terme excité de l'ion Co^{2+} ?

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

5) (1 point) On indique que la deuxième bande observée ($\nu_2 = 14600 \text{ cm}^{-1}$) correspond à une transition de l'état fondamental vers l'état $^4\text{A}_g$. Assigner les deux autres transitions à 7410 cm^{-1} et 18700 cm^{-1} .

T. S. V. P.

6) (4 points) Déterminer une valeur approchée de Δ_o (en cm^{-1}) et de B (en cm^{-1}) dans le complexe $[\text{Co}(\text{DMSO})_6]^{2+}$. Pour cette détermination on ne considérera pas ν_2 , qui est une bande très faible et dont la localisation est très approchée), mais les bandes ν_1 et ν_3 .

7) (1 point) Calculer (en cm^{-1}) l'énergie de stabilisation du champ cristallin de $[\text{Co}(\text{DMSO})_6]^{2+}$.

8) (2 points) La valeur de B pour l'ion libre Co^{2+} est 1120 cm^{-1} . Comment explique-t-on la variation de B quand on passe de l'ion libre au complexe? Quel nom attribue-t-on à cet effet?

II] Le système $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$

1) (1 point) En utilisant la théorie du champ des ligands donner la configuration électronique de l'état fondamental du complexe $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$; ($Z(\text{V}) = 23$)

2) (1 point) Le complexe est-il diamagnétique ou paramagnétique?

3) (2 points) Ce complexe présente deux bandes peu intenses aux alentours de 24000 cm^{-1} et 31000 cm^{-1} , ainsi qu'une bande *très intense* à 37000 cm^{-1} . Quel est le type de la transition à 37000 cm^{-1} ?

Annexe

