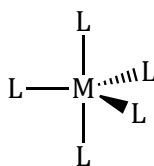


DM n°12 de Chimie : Chimie de coordination

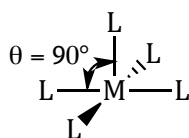
Pour le vendredi 23/03/18

EXERCICE : GEOMETRIE DES COMPLEXES ML_5

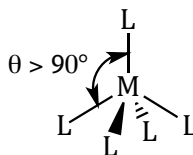
Si une géométrie classique des complexes à 5 ligands est une géométrie bipyramidale à base triangulaire (« BPT »), certains de ces complexes adoptent au contraire une géométrie pyramidale à base carrée (« PBC »).



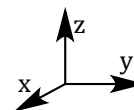
(a) BPT



(b) PBC



(c) PBC déformée



Dans la géométrie PBC déformée, le métal est situé au-dessus du plan de base.

On considérera que les ligands sont des σ -donneurs purs, et que leurs orbitales σ -donneuses peuvent être assimilées à des orbitales de type s.

1/ Quelle est la géométrie prévue par la théorie VSEPR pour un complexe ML_5 ?

2/ Construction du bloc d de la géométrie PBC

2.a/ Rappeler le diagramme énergétique du bloc d d'un complexe octaédrique ML_6 . Dessiner l'allure des OM correspondantes.

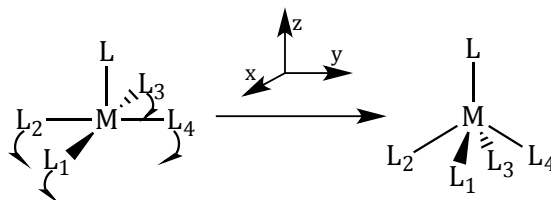
On peut obtenir, avec une bonne approximation, le bloc d d'un complexe ML_5 dans la géométrie PBC en jaugant l'effet du retrait d'un ligand L, selon l'axe ($-z$).

2.b/ Identifier les quatre orbitales du bloc d qui restent inchangées par ce retrait de ligand. Comment évolue l'énergie de celle qui est impactée par ce retrait ? Justifier.

2.c/ Représenter le diagramme énergétique du bloc d d'un complexe PBC. Dessiner l'allure de l'OM impactée par le retrait du ligand selon ($-z$).

3/ Déformation de la géométrie PBC

Partant du diagramme de la question 2c, on évalue l'impact de la déformation de la géométrie PBC :



Les ligands L_1 et L_3 se déplacent dans le plan (xz), et les ligands L_2 et L_4 dans le plan (yz).

3.a/ Parmi les trois orbitales les plus basses du bloc d de ML_5 PBC, une seule n'est pas impactée par ce changement de géométrie. L'identifier et justifier ce fait.

3.b/ Parmi les trois orbitales les plus basses du bloc d de ML_5 PBC, les deux autres peuvent désormais interagir avec les orbitales des ligands. Expliquer pourquoi elles sont *légèrement* déstabilisées et représenter les nouvelles orbitales du bloc d correspondantes.

3.c/ Les deux orbitales les plus hautes en énergie du bloc d de ML_5 PBC sont-elles *légèrement* stabilisées ou déstabilisées dans la nouvelle géométrie déformée ? Justifier.

3d/ Représenter face à face les deux diagrammes énergétiques des blocs d des géométries PBC et PBC déformées, en respectant l'ordre énergétique des orbitales, à partir des questions précédentes.

4/ Structure électronique et géométrie

Expliquer pourquoi les complexes diamagnétiques suivants ont une géométrie différente : $[Cr(CO)_5]$ (PBC, $\theta = 91^\circ$) et $[Mn(CO)_5]^-$ (PBC, $\theta = 103^\circ$).