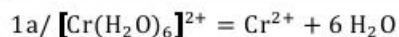




3/ Les OM de  $\text{PH}_3$  qui peuvent établir un recouvrement latéral avec les OA  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$  du métal sont celles qui possèdent un plan nodal contenant l'axe de la liaison : ce sont les deux OM  $\pi_{\text{AH}_3}$  et les deux OM  $\pi_{\text{AH}_3}^*$ . Or, d'après l'énoncé, les OA de valence du métal sont beaucoup plus proches en énergie du niveau  $\pi_{\text{AH}_3}^*$  que du niveau  $\pi_{\text{AH}_3}$ . On peut négliger les interactions avec ces deux dernières OM, et **considérer que seules les interactions  $\pi$  impliquant les OM  $\pi_{\text{AH}_3}^*$  sont notables**. Ces OM étant vacantes, on peut qualifier le ligand  $\text{PH}_3$  de  **$\pi$ -accepteur**.

**EXERCICE 3 : COMPLEXES A HAUT SPIN OU BAS SPIN**



$\text{Cr}^{2+}$  : 4 électrons

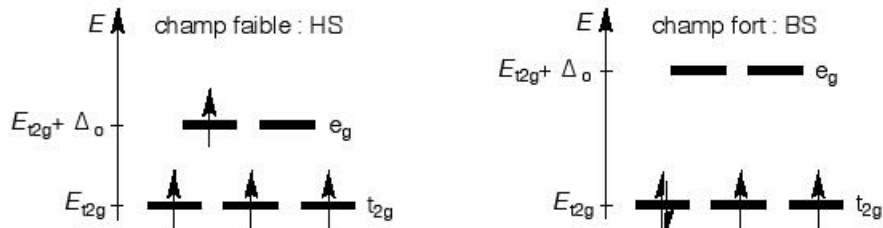
Total : **16 électrons de valence**

Cr ayant 6 électrons de valence :

6  $\text{H}_2\text{O}$  (ligands L) : 12 électrons

**Configuration du bloc d :  $d^4$**

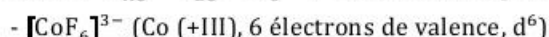
1b/ On représente ci-après les deux configurations possibles en géométrie octaédrique, selon que le principe de stabilité ou la règle de Hund est prioritaire :



Il faut tout d'abord remarquer que le niveau  $t_{2g}$  est le même quelle que soit la configuration. On calcule l'énergie des électrons du bloc d dans chaque configuration :

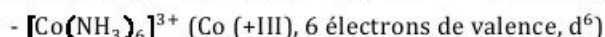
- **Configuration BS** : 4 électrons dans le niveau  $t_{2g}$  et une paire d'électrons appariés (l'appariement est responsable d'une élévation de l'énergie). Ainsi :  $E_{\text{BS}} = 4 E_{t_{2g}} + P$
- **Configuration HS** : 3 électrons dans le niveau  $t_{2g}$  et 1 dans le niveau  $e_g$  ; aucun électron apparié. Ainsi :  $E_{\text{HS}} = 3 E_{t_{2g}} + (E_{t_{2g}} + \Delta_o) = 4 E_{t_{2g}} + \Delta_o$

Ainsi :  $E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}} = \Delta_o - P < 0$  de sorte que :  $E_{\text{HS}} < E_{\text{BS}}$ . Ce complexe est **haut spin**.

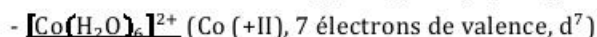


- **Configuration BS** ( $(t_{2g})^6$ ) : trois paires d'électrons appariés,  $E_{\text{BS}} = 6 E_{t_{2g}} + 3P$
- **Configuration HS** ( $(t_{2g})^4 (e_g)^2$ ) : une paire d'électrons appariés,  $E_{\text{HS}} = 4 E_{t_{2g}} + 2 (E_{t_{2g}} + \Delta_o) + P = 6 E_{t_{2g}} + 2\Delta_o + P$

Ainsi :  $E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}} = 2(\Delta_o - P) < 0$  de sorte que :  $E_{\text{HS}} < E_{\text{BS}}$ . Ce complexe est **haut spin**.



De la même manière :  $E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}} = 2(\Delta_o - P) > 0$  de sorte que :  $E_{\text{BS}} < E_{\text{HS}}$ . Ce complexe est **bas spin**.



- **Configuration BS** ( $(t_{2g})^6 (e_g)^1$ ) : trois paires d'électrons appariés,  $E_{\text{BS}} = 7 E_{t_{2g}} + \Delta_o + 3P$
- **Configuration HS** ( $(t_{2g})^5 (e_g)^2$ ) : deux paires d'électrons appariés,  $E_{\text{HS}} = 5 E_{t_{2g}} + 2 (E_{t_{2g}} + \Delta_o) + 2P = 7 E_{t_{2g}} + 2\Delta_o + 2P$

Ainsi :  $E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}} = (\Delta_o - P) < 0$  de sorte que :  $E_{\text{HS}} < E_{\text{BS}}$ . Ce complexe est **haut spin**.

**EXERCICE 4 : COLORATION DES COMPLEXES**

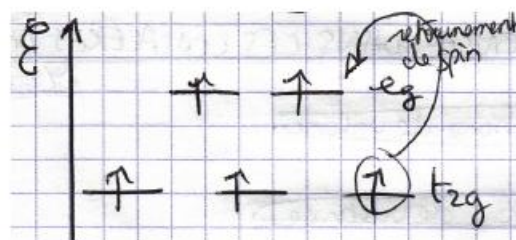
1/  $\text{H}_2\text{O}$  est un ligand  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -donneur, il est donc plutôt à **champ faible** (le niveau  $t_{2g}$  est déstabilisé par interaction  $\pi$ ).

On recense tout d'abord la configuration du bloc d de chacun des complexes des ions  $M^{2+}$  :

Ion métallique	$\text{V}^{2+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
Colonne	5	6	7	8	9	10	11	12
Configuration $d^n$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$

2/ Pour  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ , le bloc d est totalement rempli : **aucune transition d-d n'est donc possible**. Il n'y a pas d'absorption associée dans le visible, ce qui explique que les solutions de cet ion soient incolores.

3/ Pour  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ , la configuration est haut spin (champ faible), de sorte que chaque OM est remplie d'un électron, et que tous les électrons ont le même spin (règle de Hund). Une transition d-d entre les niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  nécessite donc un retournement de spin, donc une modification du spin du complexe, ce qui est interdit par la règle de sélection fondamentale. **Les transitions d-d sont donc interdites** ; elles sont quand même faiblement observées, d'où une très faible coloration de ces ions en solution.



4/  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  apparaît rouge en solution et absorbe donc dans le vert, alors que  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  apparaît vert en solution et absorbe donc dans le rouge. On a donc :  $\lambda_{abs,Ni} = \lambda_{rouge} > \lambda_{vert} = \lambda_{abs,Co}$ . Ainsi, les différences d'énergie correspondant aux transitions électroniques impliquées, soit  $\Delta_o$ , sont dans l'ordre suivant :  $\Delta_{o,Ni} = \frac{hc}{\lambda_{abs,Ni}} < \Delta_{o,Co} = \frac{hc}{\lambda_{abs,Co}}$ .

**EXERCICE 5 : CHLOROCOMPLEXES DE PALLADIUM**

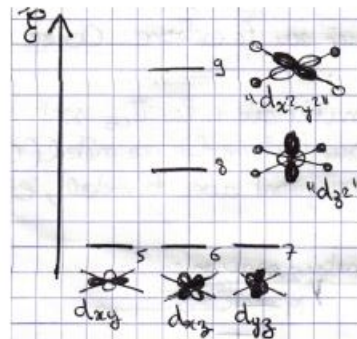
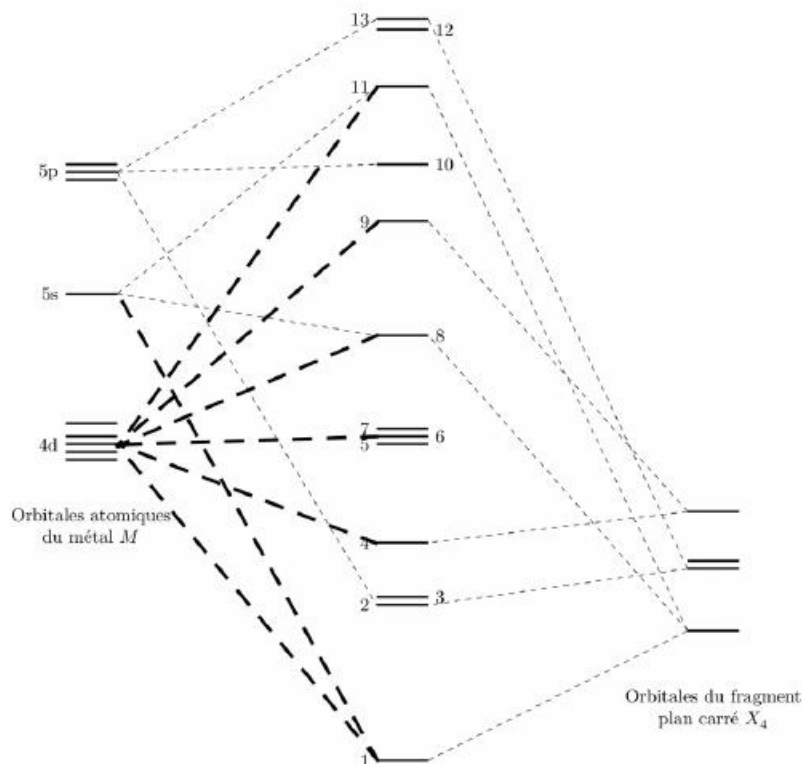
1/ Pour  $[PdCl_4]^{2-}$ , le palladium est au degré d'oxydation (+II) :  $d^8$ , et les ligands  $Cl^-$  apportent au total 8 électrons de valence en plus, soit un total de **16 électrons de valence**.

2/ L'orbitale la plus basse en énergie possède une symétrie axiale autour de la liaison Pd-Cl et est remplie, ce qui fait de  $Cl^-$  un ligand  $\sigma$ -**donneur**. Les deux autres orbitales, remplies également, possèdent un plan nodal contenant l'axe de la liaison, elles sont donc responsables du caractère  $\pi$ -**donneur double-face** de ce ligand.

3.a/ Tableau des interactions possibles :

5s avec $\Psi_1$	4d <sub>z<sup>2</sup></sub> avec $\Psi_1$	5p <sub>y</sub> avec $\Psi_2$	5p <sub>x</sub> avec $\Psi_3$	4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> avec $\Psi_4$

3.b/



3.c/ Par rapport au bloc d d'un complexe octaédrique, **seule l'OM  $d_{z^2}$  est modifiée** : elle n'interagit pas avec les orbitales des ligands selon les axes ( $\pm z$ ) puisqu'il n'y a pas, elle est donc **moins antiliante** et moins déstabilisée que l'OM  $d_{x^2-y^2}$  :

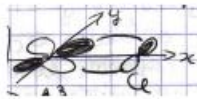


3.d/ Les quatre ligands apportent au total huit électrons de valence au complexe, donc des **complexes à 16 électrons** possèdent un bloc d de configuration  $d^8$ . **On peuple donc les orbitales non liantes  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ , mais aussi l'OM légèrement antiliante " $d_{z^2}$ ", qui est plus basse en énergie que dans un complexe octaédrique.** Son accessibilité assure que ces complexes à 16 électrons sont stables.

3.e/ La **HO** du complexe est l'OM légèrement antiliante " $d_{z^2}$ " et la **BV** est l'OM franchement antiliante " $d_{x^2-y^2}$ ".

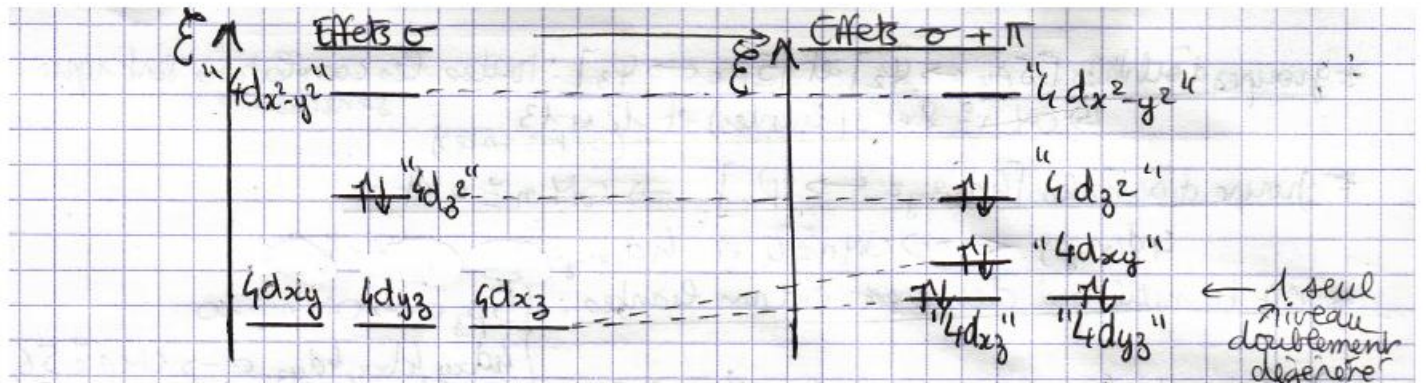
Un électrophile développera donc, *via* sa BV, une interaction frontalière principale avec la HO du complexe, développée principalement sur l'OA  $d_{z^2}$  du métal, qui possède deux gros lobes pointant selon les axes  $\pm z$ , ce qui explique une approche perpendiculaire de l'électrophile par rapport au plan du complexe.

4.a/ → Cas du ligand selon (+x) (idem pour le ligand selon (-x)) : l'orbitale  $3p_y(\text{Cl})$  peut interagir avec la  $4d_{xy}$  du métal ; l'orbitale  $3p_z(\text{Cl})$  peut interagir avec la  $4d_{xz}$  et la  $5p_z$  du métal ;



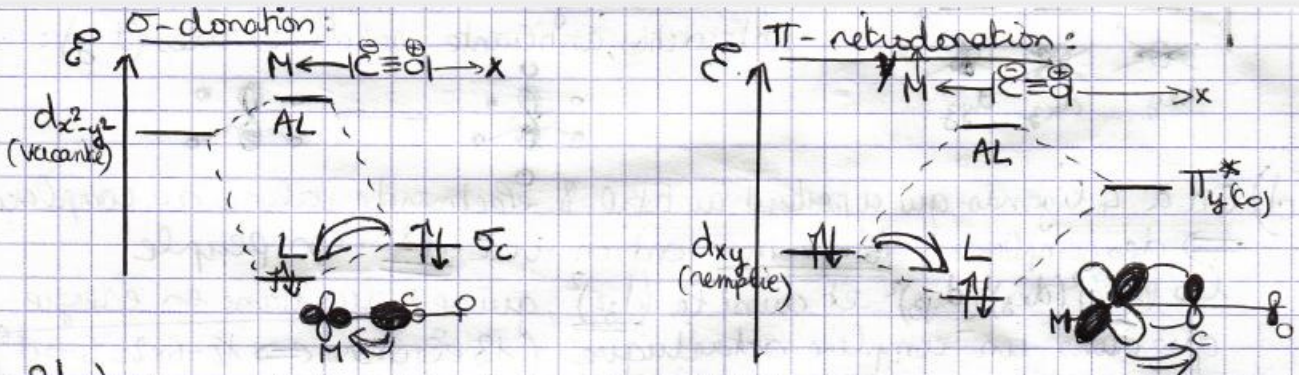
→ Cas du ligand selon (+y) (idem pour le ligand selon (-y)) : l'orbitale  $3p_x(\text{Cl})$  peut interagir avec la  $4d_{xy}$  du métal ; l'orbitale  $3p_z(\text{Cl})$  peut interagir avec la  $4d_{yz}$  et la  $5p_z$  du métal.

4.b/ La  $4d_{xy}$  interagit avec les deux orbitales  $\pi$ -donneuses  $3p_y$ , des ligands selon les axes ( $\pm x$ ) et les deux orbitales  $\pi$ -donneuses  $3p_x$  des ligands selon les axes ( $\pm y$ ) ; la  $4d_{xz}$  n'interagit qu'avec les deux orbitales  $\pi$ -donneuses  $3p_z$  des ligands selon les axes ( $\pm x$ ), de même que la  $4d_{yz}$  n'interagit qu'avec les deux orbitales  $\pi$ -donneuses  $3p_z$  des ligands selon les axes ( $\pm y$ ). Ces deux dernières orbitales sont donc moins déstabilisées que la première du fait des interactions  $\pi$ , qui les rendent antiliantes. On obtient donc un bloc d qui a l'allure suivante (les interactions  $\pi$  sont moins fortes que les interactions  $\sigma$ ) :



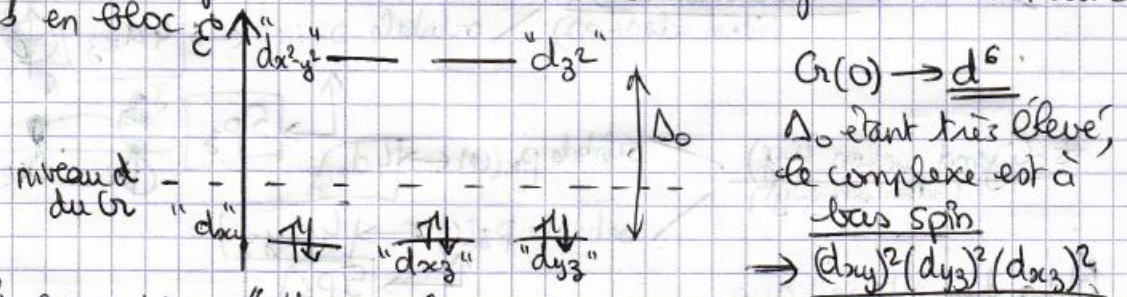
**EXERCICE 6 : LES METAUX CARBONYLE**

- 1) a) L'orbitale  $\sigma$ -donneuse, la  $\sigma_C$ , est concentrée sur le carbone. Co se liera donc au métal par le carbone.
- b) CO est un ligand  $\sigma$ -donneur. De plus, on voit que si les  $\pi_{CO}$  sont concentrées sur O, les 2  $\pi_{CO}^*$  sont concentrées sur l'atome lié au métal (C). Étant de symétrie  $\pi$ -et vacantes, ces orbitales interagiront avec le métal, et le ligand sera donc  $\pi$ -accepteur.



2) a) AL permet de réduire le Cr(+III) en Cr(0).  
 b) Cr, métal réducteur, serait oxydé à l'air. Les phénomènes de rétrodonation du métal vers les 6 ligands CO permet de délocaliser la densité électronique du métal vers ces ligands, ce qui le rend beaucoup moins réducteur (le do (0) est alors juste formel).

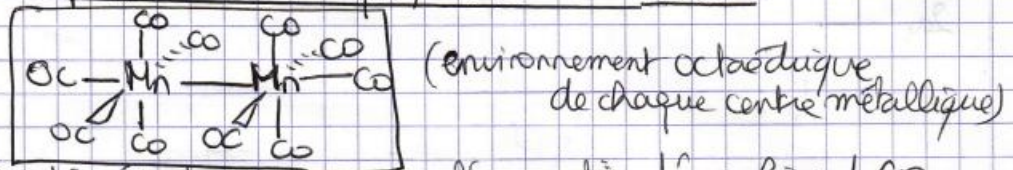
3) Les  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  sont déstabilisés par des interactions  $\sigma$  avec les 6 orbitales  $\sigma_C$  des ligands. En revanche, les  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , ont la bonne symétrie pour interagir avec les orbitales  $\pi^*_{CO}$  des 6 ligands et sont donc stabilisées en bloc.



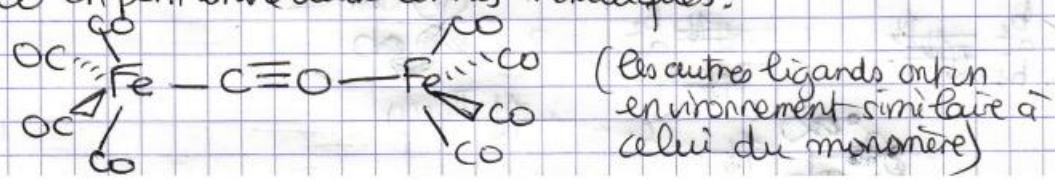
4) a)  $C \equiv O$ : liaison triple //  $H_2C=O$ : liaisons double.  
 On voit que  $\sigma_{CO}$  chute à des valeurs intermédiaires entre celles de  $\sigma_{CO}$  dans CO et dans le méthanal. Le ligand C a donc sa liaison triple s'affaiblit dans les métaux carbonyle. Ceci est cohérent avec une rétrodonation du métal  $\rightarrow \pi^*_{CO}$  des ligands qui permet de peupler

partiellement les orbitales  $\pi^*_{CO}$  anti-liantes.

b)  $Mn(CO)_5 \rightarrow Mn(7 \text{ électrons de valence}) + 5 CO (5 \times 2 = 10 \text{ électrons}) \Rightarrow 17e \text{ de valence}$   
 Il s'agit d'un espèce radicalaire qui peut dimeriser sur Mn.



c) On voit que la dimerisation provoque l'apparition d'un ligand CO qui subit une rétrodonation plus importante. On peut penser à un ligand CO en pont entre deux centres métalliques:



**EXERCICE 7 : LE COMPLEXE DE ZEISE**



2)  $1a_1$  est symétrique par rapport au plan  $(xy)$  et ne pourrait interagir qu'avec  $\pi_y(cc)$ , mais si on regarde les recouvrements entre lobes :



Le recouvrement total entre ces OM de fragments semble proche de 0, du moins très faible. On peut négliger cette interaction.

[Les lobes de  $\pi_y(cc)$  se trouvent autour du cône nodal de la  $d_{yz}$  du platine ...]

3)

Orbitales de fragment	FRAGMENT $[PtCl_3]^-$					FRAGMENT =	
	$b_2$	$a_2$	$b_1$	$(1a_1)$	$2a_1$	$\pi_y(cc)$	$\pi_y^*(cc)$
Sym % $(xy)$	S	AS	AS	(S)	S	S	AS
Sym % $(yz)$	AS	AS	S	(S)	S	S	S

Les seules interactions envisageables sont, par symétrie :

- $2a_1 \leftrightarrow \pi_y(cc)$
- $1a_1 \leftrightarrow \pi_y(cc)$  négligeable
- $b_1 \leftrightarrow \pi_y^*(cc)$

4) cf page suivante.

\*  $[PtCl_3]^- \rightleftharpoons Pt^{2+} + 3Cl^-$ . On a du  $Pt(+II) \Rightarrow d^8$  } au total, les électrons de valence peuplent les OM constituées

L'éthylène apporte 2 électrons  $\pi$  de valence

\* Donation ligand  $\rightarrow$  métal : l'orbitale du fragment éthylène  $\pi_y(cc)$ , remplie se délocalise partiellement sur l'orbitale  $2a_1$  du fragment  $[PtCl_3]^-$  : donation

\* Retourdonation métal  $\rightarrow$  ligand : l'orbitale  $b_1$  du fragment  $[PtCl_3]^-$  se délocalise partiellement sur la  $\pi_y^*(cc)$  de l'éthylène : retourdonation d'électron

