Université Mohammed Boudiaf de M’sila année universitaire 2017/2018

Faculté de Science de la matière matière : chimie théorique

Département de chimie 3ère année

Série de TD №2

**1**

**Exercice 1**

1. Donner la configuration de l'ion fer II (Z=26)

2. Une solution aqueuse d'ion fer II est vert pale ; la bande d'absorption correspondante est a 10 000 cm-1: déterminer la valeur de Δ0, éclatement du champ cristallin.

3. Exprimer l’énergie totale de la configuration du fer II en fonction de Δ0 et de l’énergie d'appariement, notée P.

4. L'énergie d'appariement valant 15300 cm-1, déterminer la répartition des électrons sur les OA. Conclure quant à la nature du ligand (champ fort ou champ faible) ?

5. Le nombre effectif de magnéton de Bohr correspondant a l'ion complexe du fer en milieu ammoniacal [Fe(NH3)6]2+ vaut μB = 5,01. Quelle est la charge et l'état de spin du fer dans ce complexe.

**Exercice 2**

Le modèle du champ cristallin est un modèle ionique qui permet de prévoir la levée de dégénérescence des orbitales atomiques d'un élément central lorsque celui-ci est place dans le champ électrostatique de ses ligands. Dans le cas des composes AHn, la mise en application de ce modèle repose sur l'attraction par les n protons H+ des électrons p de l'élément central pris sous forme ionique An-. Il en résulte une stabilisation en énergie des orbitales p. Dans le cas des molécules AH2, deux géométries peuvent être envisagées : une géométrie linéaire ou une géométrie coudée.

1) Indiquer un diagramme d’Energie qualitatif pour les orbitales p dans le cas d'une géométrie linéaire.

2) Comment le diagramme précèdent est-il modifie dans le cas d'une molécule coudée ?

3) Quelle géométrie prévoyez-vous, d'après ce modèle, pour la molécule BeH2 ?

Est-ce en accord avec la VSEPR ?

4) La spectroscopie de photoélectrons est une sonde des niveaux d’énergie occupes. L'étude du spectre de la molécule H2O conduit à considérer 3 niveaux d’énergie distincts pour les orbitales p, a -12,8, -14,8 et -18,6 eV. Cette conclusion est-elle compatible avec le modèle de champ cristallin applique à H2O ?

Précisez la géométrie de la molécule et les énergies respectives des orbitales px, py et pz.

5) L'utilisation du modèle du champ cristallin permet surtout d'améliorer la description géométrique de certaines espèces, celle du carbene CH2, par exemple. La formation de deux liaisons covalentes CH laisse sur l'atome de carbone deux électrons. Ces deux électrons peuvent être apparies, on parlera alors de carbene singulet, ou non apparies et l'on parlera de carbene triplet. Il a été montré expérimentalement que l'état fondamental de CH2 est l'état triplet avec un angle HCH de 140°, alors que l'état singulet, caractérise par un angle HCH de 102 °, est un état excite.

a) Montrer que la méthode VSEPR appliquée aux états singulet et triplet ne permet pas de rendre compte de la variation importante de l'angle HCH.

b) Dans le cadre du modèle du champ cristallin applique à une molécule CH2 coudée, préciser pour chacun des états singulet et triplet la répartition des électrons p.

c) Il est nécessaire à ce stade d'introduire deux paramètres énergétiques : la différence d’énergie entre les orbitales px et py, et P, l’énergie d'appariement de deux électrons (δ et P sont deux grandeurs positives). Exprimer la différence d’énergie ΔE =ET -ES entre les états singulet et triplet.

d) Comment le modèle du champ cristallin vous permet-il de justifier la différence de géométrie entre états singulet et triplet ?

16