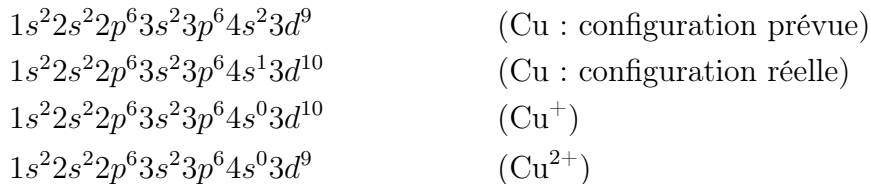

ORBITALES MOLÉCULAIRES DE COMPLEXES

Application 6 : Effet Jahn-Teller

1. Les configurations électroniques sont les suivantes :



2. (a) Les lobes des orbitales $3d_{z^2}$ et $3d_{x^2-y^2}$ pointent directement dans l'axe des ligands, ce qui n'est pas le cas des orbitales $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ et $3d_{xz}$.
- (b) En appelant Δ_o la différence d'énergie entre les deux niveaux obtenus et en considérant que l'énergie totale n'est pas modifiée, on a :

$$\begin{array}{ll}
 E_{\text{sup}} - E_{\text{inf}} = \Delta_o & (1) \\
 2E_{\text{sup}} + 3E_{\text{inf}} = 0 & (2)
 \end{array}$$

soit :

$$\begin{array}{ll}
 5E_{\text{sup}} = 3\Delta_o & 3(1) + (2) \\
 -5E_{\text{inf}} = 2\Delta_o & 2(1) - (2)
 \end{array}$$

- (c) Le remplissage est indiqué figure 1. Le complexe est paramagnétique car il possède un électron non apparié.

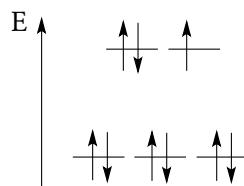


Figure 1 : Remplissage pour un octaèdre régulier

3. Les énergies sont :

$$\begin{array}{ll}
 E_{\text{ini}} = 4W & 4 \text{ paires d'électrons appariés} + 1 \text{ célibataire} \\
 E_{\text{fin}} = 6 \times (-0,4\Delta_o) + 3 \times 0,6\Delta_o + 4W & 6 \text{ niveau inf.} + 3 \text{ niveau sup.} + 4 \text{ paires d'e}^- \text{ appariés}
 \end{array}$$

La différence d'énergie est donc $-0,6\Delta_o$.

4. (a) Le complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ est l'ion hexaamminecuivre (II), l'ion $\text{Cu}(\text{NO}_2)_6^{4-}$ est l'ion hexanitritocuprate (II).

(b) Le peuplement des orbitales dans un complexe déformé est représenté figure 2.

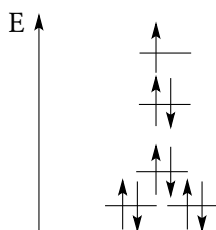


Figure 2 : Remplissage pour un octaèdre déformé

L'énergie des électrons est alors :

$$\begin{aligned}
 E &= 4 \left(-0,4\Delta_o - \frac{\delta_2}{3} \right) + 2 \left(-0,4\Delta_o + \frac{2\delta_2}{3} \right) + 2 \left(0,6\Delta_o - \frac{\delta_1}{2} \right) + \left(0,6\Delta_o + \frac{\delta_1}{2} \right) \\
 &= -0,6\Delta_o - \frac{\delta_1}{2}
 \end{aligned}$$

Comme δ_1 est positif, l'énergie des électrons est inférieure après la déformation. Le complexe va donc spontanément se déformer.

5. Comme W est inférieur à Δ_o il est toujours plus favorable de peupler entièrement les niveaux dérivés du niveau d'énergie $-0,4\Delta_o$, avant de peupler ceux dérivés du niveau d'énergie $0,6\Delta_o$.

Comme les énergies δ_1 et δ_2 sont inférieure à W il est en revanche plus favorable de peupler le niveau d'énergie « $\frac{2\delta_2}{3}$ » avant de commencer à apparier dans le niveau « $-\frac{\delta_2}{3}$ ».

Les 10 configurations possibles sont représentées figure 3.

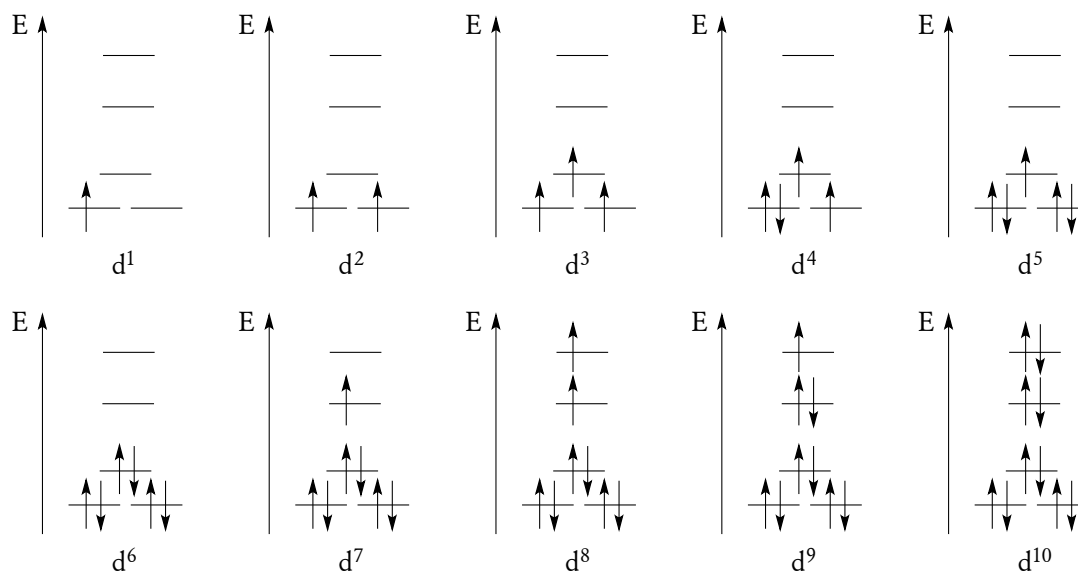


Figure 3 : Effet Jahn-Teller et nombre d'électrons d

La déformation est favorable pour les complexes d^1 , d^2 , d^4 , d^5 , d^7 et d^9 . Elle est sans effet pour les complexes d^3 , d^6 , d^8 et d^{10} .

Application 7 : Vers la « planitude »

1. Le palladium appartient au bloc d .
2. Le palladium métallique est au degré d'oxydation 0.
3. Dans l'acétate de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ le palladium est au degré d'oxydation + II, ce qui correspond à la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^8$.
4. La structure de Lewis de l'ion éthanoate est représentée figure 4.

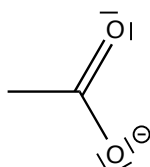


Figure 4 : Structure de Lewis de l'ion éthanoate

5. Les deux liaisons carbone-oxygène sont équivalentes par délocalisation électronique (il est possible d'écrire une seconde forme mésomère). L'ion éthanoate peut donc former deux liaisons identiques avec le cation métallique, un tel ligand est dit bidenté (ou bidentate).
6. Dans un modèle électrostatique, l'approche de ligands anioniques augmente l'énergie des électrons portés par le palladium, comme indiqué sur la figure 5.

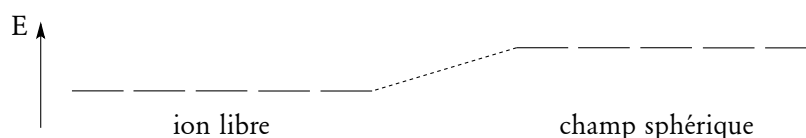


Figure 5 : Changement d'énergie par la présence d'un champ sphérique

7. Les lobes des orbitales $3d_{z^2}$ et $3d_{x^2-y^2}$ pointent directement dans l'axe des charges négatives, ce qui n'est pas le cas des orbitales $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ et $3d_{xz}$, comme illustré figure 6.

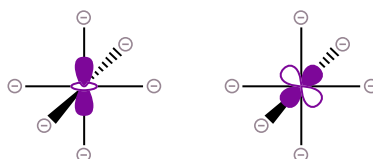


Figure 6 : Interactions entre orbitale d et champ à symétrie octaédrique

8. Les orbitales $3d_{z^2}$ et $3d_{x^2-y^2}$ ont une énergie qui augmente, les orbitales $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ et $3d_{xz}$ une énergie qui diminue par rapport au champ sphérique, comme indiqué figure 7.

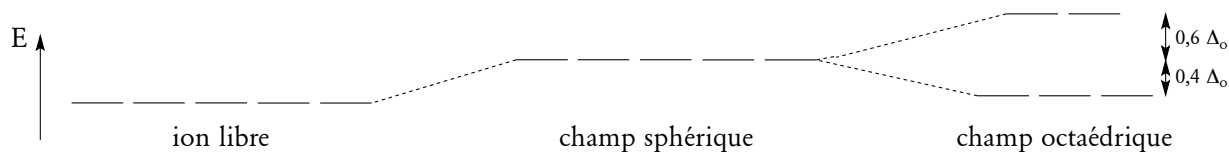


Figure 7 : *Changement d'énergie par la présence d'un champ octaédrique*

9. L'orbitale d_{z^2} subit moins de répulsion que $d_{x^2-y^2}$ et devient donc plus basse en énergie que celle-ci. De manière analogue $3d_{yz}$ et $3d_{xz}$ subissent moins de répulsions que $3d_{xy}$. On en déduit le diagramme représenté figure 8.

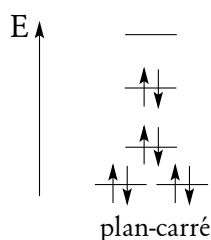


Figure 8 : *Allongement selon l'axe Oz*

10. *Voir réponse précédente.*
11. Le remplissage du diagramme pour le complexe tétraédrique conduit à placer 4 électrons dans le niveau inférieur, et 4 électrons, dont 2 appariés, dans le niveau supérieur. Le complexe tétraédrique possède alors deux électrons non appariés, donc est paramagnétique. Le remplissage en symétrie plan-carré prévoit un complexe diamagnétique, ce qui concorde avec les résultats expérimentaux. Le complexe est donc plan-carré.