

PC : CM4

Exercices - Corrigé

(1)

Applications directes du cours

Ex1

Ligand CO
 π -accepteur

ligand PH_3
 σ -donneur

ligand NH_3
 σ -donneur

ligand CP^-
 π -donneur

Ex2

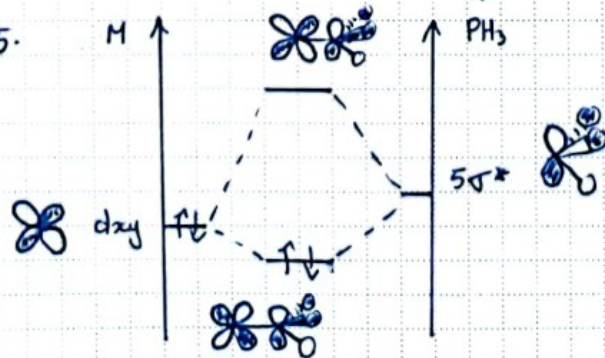
1.

$\downarrow$
 NH_3 : monodenté

$\downarrow \quad \quad \downarrow$
 $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$: bidenté

Ex 1

1. $\text{H} - \text{P} - \text{H}$
|
 H
2. ligand qui apporte des e^- de sa dernière couche occupée avec une approche axiale.
3. seule l'orbitale dz^2 permet une approche axiale sur z.
4. c'est un recouvrement de type π .
- 5.



Ex 2 : (ECINP PC 2017)

1. O est plus électronégatif que C donc ses OA ont des énergies plus faibles. $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4 (3s)^2$

on doit considérer 3T comme "un peu" liante

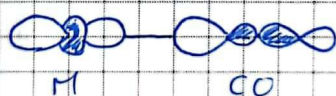
$$i = \frac{8-2}{2} = 3$$

2. $\text{C} \equiv \text{O}$
↖ atomes liés au métal

3. $3T = \text{HO}$ $2T = \text{BV}$



Donation :



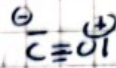
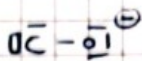
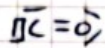
Rehodonation :



Approfondir

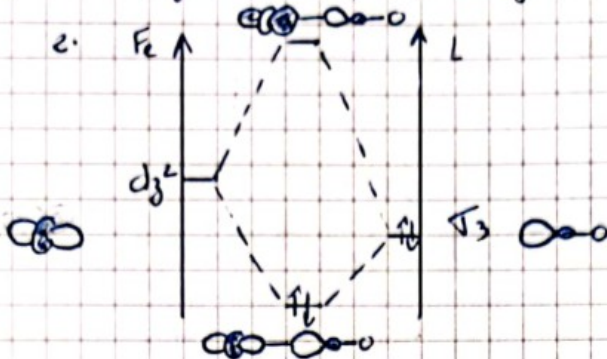
Ex1

1.



La forme 3 respecte la règle de l'octet.

2.



3.

$dx_z \rightarrow$ recouvrement π

4.

Retrodonation : Transfert d' e^- de M vers L

$\Rightarrow$ renforce M-C et affaiblit C-O

5.

$\downarrow \downarrow$ donc $k \downarrow$, la liaison est affaiblie (retrodonation)

ne rien écrire dans

la partie barrée

Ex2 (ENS Lyon 2020)

1.

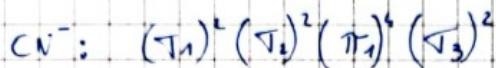
OH	1	2	3	4	5	6
étiquette	σ_1	σ_2	π_1	σ_3	π_2	σ_4
caractère	liant	non-liant	liant	non-liant	anti-liant	anti-liant

C : 4 e^- de valence

N : 5 e^- de valence

1 échange : 1 e^-

$\Rightarrow$ total de 10 e^- soit 5 doublets



2.



$i=3$: 2 doublets non-liants 3 doublets liants

3.

HV : OH_4

BV : OH_5

orbitales globalement plus proches des OA de C

4. Lors de la création de liaisons de coordination, seules certaines orbitales d interagissent avec le ligand. Les 5 orbitales d qui possédaient la même énergie se retrouvent à différents niveaux après liaisons

$\Rightarrow$ levée de dégénérescence

facteurs influant l'évolution énergétique

- Type de ligand
- Type de liaison (σ , π)

5. orbitales d_{xy} et d_{yz} puis $d_{x^2-y^2}$

6. coordination π sur d_{xy} et d_{yz}

7. Cyanure est σ -donneur et π -accepteur

8. schéma 2 car CN^- a une σ -orbitale et un π^* vacante
puce $CP^- \Rightarrow$ schéma 3

N°

$$9. \Delta E_a = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3,0 \times 10^8}{400 \times 10^{-9} \times 1,6 \times 10^{-19}} = 3,1 \text{ eV}$$

$$\Delta E_b = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3,0 \times 10^8}{365 \times 10^{-9} \times 1,6 \times 10^{-19}} = 3,4 \text{ eV}$$

$$10. \Delta E_{CP} < \Delta E_{CN^-} \Rightarrow \begin{matrix} a \rightarrow CP \\ b \rightarrow CN^- \end{matrix}$$

$$E = \frac{A}{\rho c}$$

$$E_{CP} = \frac{1,5}{1 \times 2 \times 10^{-4}} = 7500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$E_{CN} = 1750 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$