

Nom :

CMI partie B - 2015

Durée : 2 heures

Documents autorisés : cours, TD, préceptorats, comptes-rendus de TP

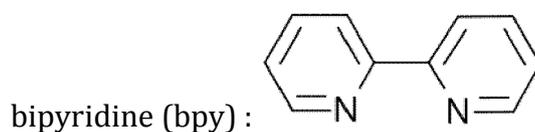
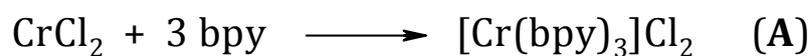
Les parties I, II et III sont indépendantes.

Répondre sur la copie fournie, de façon succincte...

Complexes de chrome

I. Complexe bipyridyle de chrome $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$

Le complexe $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**A**) est obtenu selon la réaction suivante dans l'éthanol :



1. Représenter le complexes (**A**) et indiquer son groupe de symétrie.

2. Déterminer le degré d'oxydation et la configuration électronique du chrome.

3. Donner, en le justifiant, l'état de spin du complexe.

4. Le spectre UV-visible de (**A**) a été enregistré dans le méthanol. On note deux bandes à 562 nm (ϵ 800 M⁻¹.cm⁻¹) et 463 nm (ϵ 160 M⁻¹.cm⁻¹). Une analyse plus fine montre que ces bandes sont dédoublées ou détripées.

a. Préciser la couleur du complexe.

b. Quelle(s) information(s) apporte(nt) les coefficients d'extinction ?

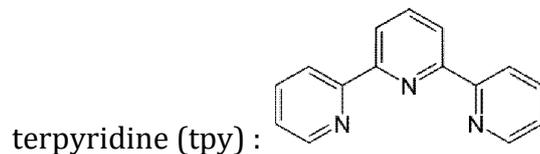
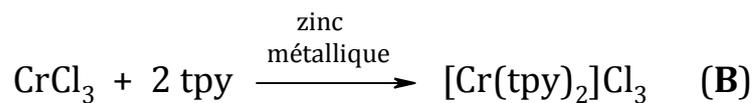
c. Indiquer, en le justifiant, les niveaux d'énergie impliqués dans les transitions.

d. Calculer la valeur théorique du champ de ligand et comparer avec l'expérience.

e. Expliquer l'origine du dédoublement ou détripement des bandes dans le spectre UV-visible.

II. Complexe terpyridyle de chrome $[\text{Cr}(\text{tpy})_2]\text{Cl}_3$

Le complexe $[\text{Cr}(\text{tpy})_2]\text{Cl}_3$ (**B**) est obtenu selon le schéma réactionnel suivant :

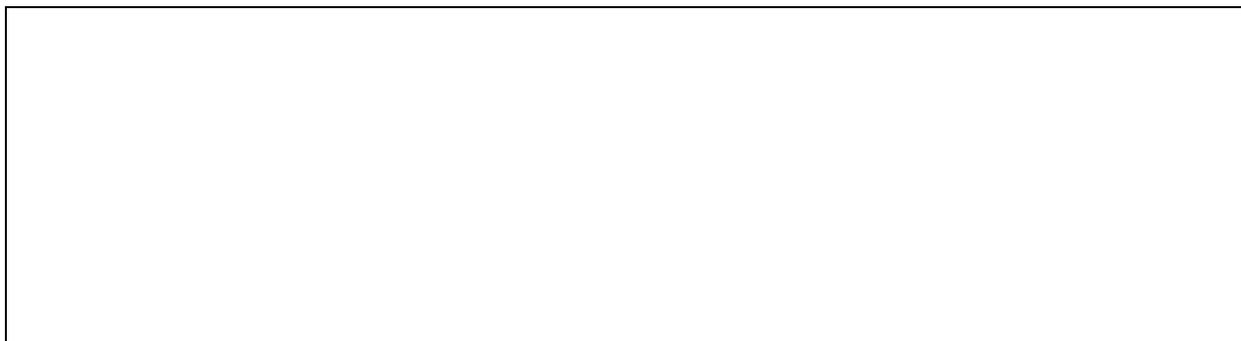


1. Expliquer pourquoi (**B**) ne peut se former qu'en présence de zinc métallique.

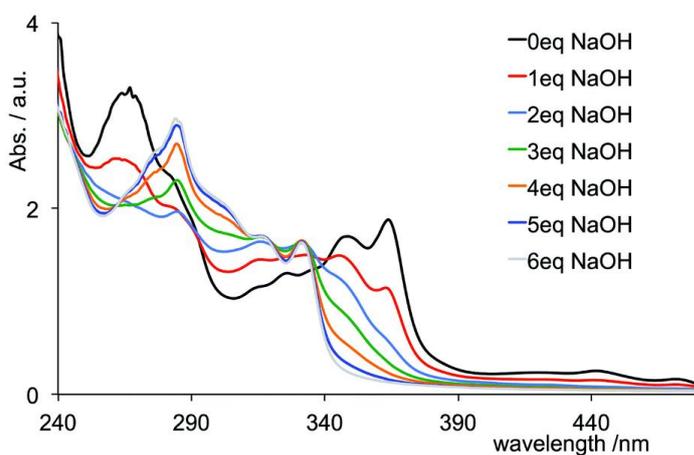
2. Ecrire alors les différentes étapes de la réaction en faisant apparaître le ou les intermédiaires réactionnels et les réactifs nécessaires.

3. Représenter le complexes (**B**).

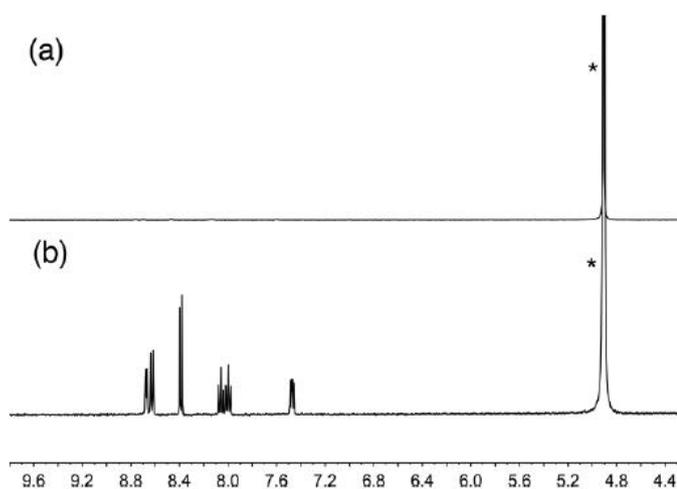
4. Le spectre UV-visible de **(B)**, enregistré dans l'eau, montre trois bandes à 363 nm (ϵ 650 M⁻¹.cm⁻¹), 347 nm (ϵ 610 M⁻¹.cm⁻¹) et 264 nm (ϵ 900 M⁻¹.cm⁻¹). Indiquer, en le justifiant, les niveaux d'énergie impliqués dans les transitions.



5. Lorsqu'on ajoute des équivalents de soude, on observe un changement significatif du spectre UV-visible :



Avant la titration (0 éq., spectre a) et à la fin de la titration (6 éq., spectre b), la solution est évaporée et le résidu extrait avec du chloroforme. Après filtration, on enregistre le spectre RMN ¹H de la solution de chloroforme (* : signal du solvant résiduel) :



a. Quelle est la composition de l'extrait en fin de titrage ? De quoi résulte-t-elle ?

b. Selon l'expérience, quelle est la formule du produit obtenu en fin de titrage ?

c. Ecrire l'équation de réaction.

d. Expliquer pourquoi ce résultat est surprenant.

e. Le composé obtenu en fin de titrage finit par précipiter. Expliquer pourquoi et écrire le mécanisme de la réaction.

f. Expliquer pourquoi on ne peut pas obtenir un gel à partir de ce composé. A quelle étape du titrage devrait-on s'arrêter pour en obtenir un ?

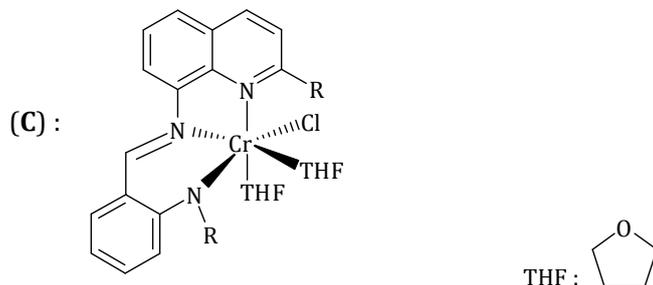
6. Le spectre de luminescence de **(B)**, enregistré dans l'eau, montre deux bandes à 682 nm et 710 nm, quelque soit la longueur d'onde d'excitation (265 ou 350 nm).

a. Indiquer la couleur de la luminescence.

b. Schématiser le phénomène de luminescence (absorption/émission) en précisant les niveaux d'énergie impliqués. Préciser la nature de la luminescence, en le justifiant.

III. Catalyse de la polymérisation de l'éthylène

En présence de chlorure d'aluminium AlCl_3 , le complexe (C) permet de catalyser la polymérisation de l'éthylène linéaire.



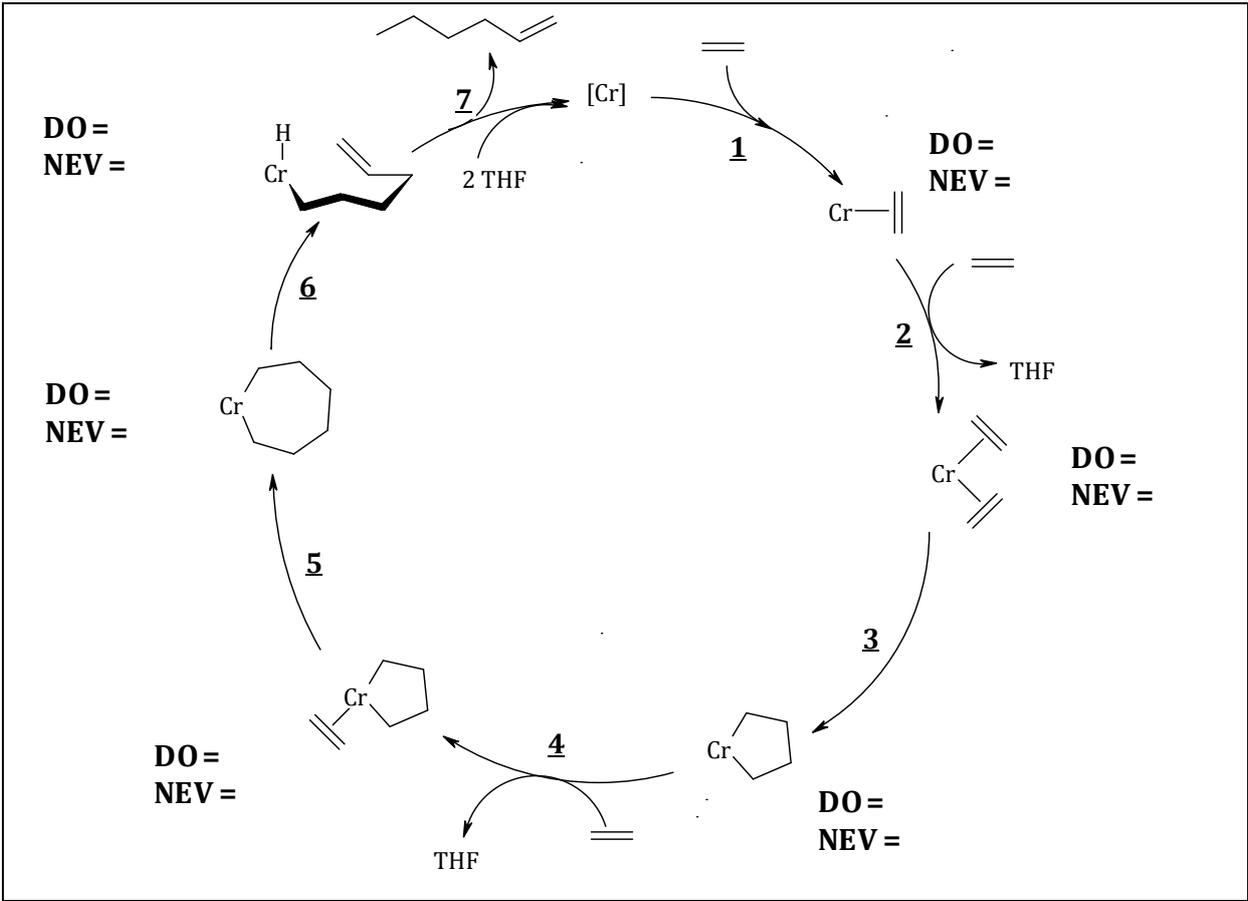
1. Donner le degré d'oxydation du chrome et le nombre d'électron de valence du complexe (C).

2. Expliquer comment le chlorure d'aluminium permet d'activer le complexe (C) pour la catalyse. Comment nomme-t-on ce type de composé en catalyse ?

On donne le cycle catalytique de polymérisation de l'éthylène (on se limite ici à la formation de l'hexène. Dans ce cycle, le complexe (C) activé est noté $[\text{Cr}]$.

3. Représenter le complexe (C) activé et donner son nombre d'électrons de valence.

4. Pour chaque complexe du cycle, donner le degré d'oxydation et le nombre d'électrons de valence.



5. Nommer les étapes élémentaires du cycle, en précisant les conditions nécessaires à leur réalisation.

Etape 1 :

Etape 2 :

Etape 3 :

Etape 4 :

Etape 5 :

Etape 6 :

Etape 7 :