REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIREMINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA - JIJEL
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Théorie du champ cristallin et propriétés des complexes

Cours & Exercices

Dr. **Akika-Hallala Fatima Zohra**

Maitre de Conférences B au Département de chimie

Année 2018

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIREMINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA - JIJEL
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Théorie du champ cristallin et propriétés des complexes

Cours & Exercices

Dr. **Akika-Hallala Fatima Zohra**

Maitre de Conférences B au Département de chimie

Année 2018

Préface

Ce cours est destiné aux étudiants de première année master en chimie des matériaux, qui ont suivi un cursus dans le domaine *SM - Sciences de la Matière,* filière *chimie. Il constitue une p*late forme pour les jeunes chercheurs qui s'intéressent à la théorie du champ cristallin pour corréler les structures à leurs propriétés, notamment les propriétés optiques et magnétiques.

Ce travail est le fruit de plusieurs années de lectures, de documentations et de synthèses de plusieurs documents concernant la chimie de coordination et notamment la théorie du champ cristallin et les propriétés qui en découlent : il est structuré en quatre chapitres, dont chacun est soutenu par des exemples et des applications pour guider l'étudiant vers le traitement des exercices plus pointus. Une série d'exercices bien choisie est donnée à la fin de chaque chapitre :

- Le premier chapitre est un aperçu générale sur les composés de coordination (ou complexes), leurs propriétés géométriques, nomenclature, coordinence ainsi que leurs propriété d'isomérisation.
- Le deuxième chapitre traite la stabilité des complexes et les facteurs qui la conditionnent, ainsi que leurs réactivités.
- Le troisième chapitre purement théorique, il rapporte l'essentiel des théories élaborées pour expliquer la nature des liaisons dans les complexes le champ octaédrique et tétraédrique.
- Le quatrième chapitre est dédié aux propriétés les plus importantes à savoir les propriétés optiques et magnétiques.

Dr. Akika-Hallala F.Z.

Sommaire

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES COMPOSES DE COORDINATION

I-Introduction 1

II- Définitions générales 1

II- 1- Généralités sur les éléments de transition et propriétés 1

II- 1- a- Définition 1

II- 1- b- Propriétés générales 1

II- 1- c- Exception électronique 1

II- 1- 2- Périodicité des propriétés atomiques 1

II- 1- 2- a- Energie d'ionisation 1

II- 1- 2- b- Affinité électronique 2

II- 1- 2- c- Electronégativité 2

II- 1- 2- d- Grandeurs géométriques 4

II- 1- 2- e- Pouvoir polarisant 4

II- 1- 2- f- Propriétés chimiques 4

II- 1- 2-g-domaine d'application des complexes 5

III- Ligands et complexes 5

III-1- Définitions 5

III-2- Nomenclature des complexes 6

III-3- Géométrie de coordination et coordinence 8

4- L'isomérisation dans les complexes 10

Exercices 12

CHAPITRE II : STABILITE ET REACTIVITE DES COMPLEXES

I- Introduction 14

II- Formation et stabilité d'un complexe 14

II- 1- Constante de formation (ou de complexation) 14

II- 2- Stabilité des complexes 15

II- 2-1- L'ion métallique 15

II- 2-2- Les coordinats 16

III- Réactivité des complexes 17

III -1- Réaction de substitutions 17

III -2- Réactions d'oxydo-réductions 17

3- La réactivité de point de vue théorique 18

Exercices 19

CHAPITRE III : THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

I- Introduction 20

II - Théorie de la liaison de valence (pauling) 20

III- Théorie du champ cristallin 21

III- 1-Principe 21

III- 2- Forme des orbitales atomiques d et levée de la dégénérescence 21

III- 3-Influence de la symétrie de l'environnement 22

III- 4- Calcul de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) 24

III- 5- Applications 26

III- 6- Stabilité des spinelles 29

III- 7- Facteurs gouvernant la valeur de l'énergie du champ cristallin 30

III- 7-a- La nature de l'ion de transition 30

III- 7-b- Le degré d'oxydation n+ de l'élément de transition 30

III- 7-c- La symétrie de l'environnement de coordinats autour de l'ion métal de transition 30

III- 7-d- La nature des coordinats 31

IV- Effet Jahn-Teller 32

V- Champ cristallin plan-carré 32

VI- Configuration électronique des ions de transition 33

VI- 1- Décompte des électrons et règle des dix-huit électrons 33

VI- 2- Configurations électroniques champ faible et champ fort 34

VI- 3- Changements de configuration électronique 36

VII- Modèle des orbitales moléculaires dans les complexes 37

Exercices 39

CHAPITRE IV: PROPRIETES DES COMPOSES DE COORDINATION

I- Introduction 41

II- Propriétés optiques 41

II-1- Rappels 41

II-2- L'absorption des composés de coordination 42

II-3- Types de transitions 43

II-3-1- Transition dans les molécules 43

II-3-2-Transitions dans les complexes 43

II-3-3-Rappels sur les termes spectroscopiques 45

II-4- règles de sélection 47

II-5- allure des spectres, intensités et largeurs des bandes 48

III- Propriétés magnétiques des éléments de transition 51

III-1-Rappels 51

III-2- Mesures magnétiques et loi de Curie. 51

III-3-Applications 52

Exercices 55

Bibliographie 57

Solutions abrégées de quelques exercices 58

Chapitre I : Généralités sur les composés de coordination

I-Introduction :

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie quotidienne. Ils constituent *90% de la classification périodique* des éléments. Leur particularité réside dans leurs orbitales atomiques d qui leur confèrent certaines propriétés particulières : optique, magnétisme, couleur, conductivité … Les éléments de transition et leurs composés présentent eux aussi des propriétés catalytiques ; ils interviennent notamment dans les réactions enzymatiques : comme le cobalt ; qui est présent dans la vitamine B12.

II- Définitions générales :

II-1- Généralités sur les éléments de transition et leurs propriétés

a- Définition : On appelle **élément de transition**, l'élément dont l'état atomique possède une couche d (**métaux de transition**) ou f (**lanthanides**, **actinides**) partiellement remplie. Exemple :

Série 1 : Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

Série 2 : Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd

Série 3 : Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg

b- Propriétés générales

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie avec ses divers secteurs, la construction et la vie quotidienne :

- ✓ Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques : le *meilleur est l'Argent*
- ✓ Ils peuvent former des alliages entre eux
- ✓ Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre
- ✓ Ils forment de nombreux complexes
- ✓ Ces complexes sont souvent colorés et paramagnétiques

c- Exception électronique

Les orbitales 3d et 4s (ou 4d et 5s) ont des énergies proches. On observe alors une particularité dans l'ordre de remplissage. Des électrons de l'orbitale s peuvent passer dans l'orbitale d, si cette dernière serait stabilisée. Les orbitales 3d agissent alors en quelque sorte comme des orbitales de cœur. **Cas du Chrome :** Cr (Z=24) $[Ar]4s^1 3d^5$ et le **Cas du Cuivre :** Cu (Z=29) $[Ar]4s^1 3d^{10}$

II-2- Périodicité des propriétés atomiques

a- Energie d'ionisation : Il s'agit de la première ionisation. C'est l'énergie qu'il faut fournir à l'atome à l'état gazeux pour lui arracher un électron et former un ion à l'état gazeux.

$$M_{(g)} \rightarrow M^+_{(g)} + e^- \qquad Ei > 0$$

Ei augmente de gauche à droite au cours d'une même période ; ceci correspond à une augmentation continue de la charge du noyau et à une augmentation en parallèle de Z_{eff}*. Ei augmente toujours du bas vers le haut d'une même colonne. Et dans un groupe quelconque Ei diminue quand Z augmente.

b- Affinité électronique

L'énergie d'attachement électronique ou énergie de fixation d'un électron correspond à l'énergie de formation de l'anion M^- par fixation d'un électron sur un atome neutre gazeux.

$$M_{(g)} + e^- \rightarrow M^-_{(g)} \quad E_{ael} < 0$$

L'affinité électronique AE est l'énergie mise en jeu par la réaction inverse :

$$M^-_{(g)} \rightarrow M_{(g)} + e^- \quad AE=-E_{ael} > 0$$

Cette grandeur est difficile à mesurer et s'obtient par le calcul (soit à partir du modèle de Slater, soit par la thermodynamique). AE augmente le long d'une période et diminue le long d'une colonne.

c- Electronégativité

L'électronégativité χ est une grandeur relative qui détermine l'aptitude d'un atome B à attirer vers lui le doublet électronique qui l'associe à un autre atome A. Elle est évaluée par différentes échelles et **l'échelle de Pauling** est la plus utilisée par les chimistes.

En effet, Pauling a observé que l'énergie nécessaire pour dissocier une molécule A-B est en général plus grande que celle nécessaire pour dissocier A-A ou B-B. Il a donc relié la différence d'électronégativité entre les atomes A et B à cette différence d'énergie par la relation : $|\chi P(A) - \chi P(B)| = 0{,}102\, D_{AB} - D_{AA}.D_{BB}$; avec D_{AB} l'énergie de dissociation de la molécule AB en $kJ.mol^{-1}$; Pauling a posé pour l'hydrogène : $\chi_H = 2{,}20$.

De façon générale : $\chi(M)$ augmente lorsqu'on se déplace de gauche à droite sur une même période et de bas en haut le long d'une colonne.

Remarque : Toutes ces grandeurs énergétiques peuvent être évaluées aisément en utilisant le modèle de Slater, qui généralement donne des résultats comparables à ceux de l'expérience ; néanmoins, il ne faut surtout pas perdre de vue que ce n' est qu' un modèle, avec *toutes les limites* que cela comporte.

Comme exemple : Pour le carbone, le calcul de l'énergie de la première ionisation donne 11.46 eV (valeur théorique), alors que la valeur expérimentale est de 11.3 eV. Ces valeurs sont donc comparables, et le pourcentage d'erreur est de 1.4% seulement.

Par un calcul analogue pour l'azote, on trouve que $E_{\text{première ionisation}}$=12.94 eV, alors que l'expérience donne 14.5 eV. Le pourcentage d'erreur dans ce cas est de l'ordre de 11%.

Application : Donner la configuration électronique de l'argent (Z = 47) et de l'ion Ag^+. Justifier l'irrégularité à la règle de remplissage. Puis calculer l'énergie de première ionisation de l'argent.

Rappels : **SLATER** a proposé un modèle pour calculer théoriquement l'énergie des atomes ou des ions polyélectroniques, il a définit l'énergie d'un électron i (E_i) pour un atome polyélectronique exprimée en eV par l'équation (1) :

$$E_i = \frac{-13.6(Z^*)^2}{n^{*2}} \qquad \textbf{(1)}$$

13.6 désigne l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène (en eV).

n* désigne le nombre quantique principal effectif de l'électron considéré, avec $n^* \leq n$.

Z* désigne la charge efficace du noyau de l'atome polyélectronique ressentie par l'électron étudié, étant donné que les électrons des couches internes "masquent" une partie du noyau atomique aux électrons périphériques ; tel que :

$$Z^* = Z - \sigma \qquad \textbf{(2)}$$

σ est la constante d'écran, qui est égale à la somme des effets d'écran produits par tous les électrons situés entre le noyau et la couche périphérique, elle est évaluée selon la sous couche et dont toutes les contributions sont portés dans le tableau suivant :

groupe de l'e⁻ étudié	contribution des autres électrons						
	n-2 n-3	niveau n-1	autres électrons du niveau n				niveaux sup
			1 s	s p	d	f	
1 s			0,3				
s et p	1	0,85		0,35	0	0	0
d	1	1		1	0,35		
f	1	1		1	1	0,35	

n	1	2	3	4	5	6
n*	1	2	3	3,7	4	4,2

La configuration électronique de l'argent s'écrit : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^9$

Mais compte tenue de l'irrégularité, l'orbitale 4 d saturée stabilise l'atome la configuration réelle est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^1\ 4d^{10}$

Pour l'ion, la configuration s'écrit : Ag^+ : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 4d^{10}$

- Pour justifier l'irrégularité à la règle de remplissage, il faut calculer l'énergie orbitalaire des orbitales de valences 5s et 4d.

✓ <u>Pour l'orbitale 5s</u> : $\sigma_{5s} = 0,35+17*0,85 + 28*1 = 42,80$

$Z^* = 47 - 42,8 = 4,2$ et $n^* = 4$ et donc $E_{5s} = -13,6(4,2/4)^2 = \underline{-15}$ eV

- ✓ Pour l'orbitale 4d : $\sigma_{4d} = 0,35*8 + 36*1 = 38,8$

  $Z^* = 47 - 38,8 = 8,2$ et $n^* = 3,7$ d'où $E_{4d} = -13,6(8,2/3,7)^2 = -66,8$ eV

L'énergie des électrons 4d étant plus basse, donc avoir le maximum d'électrons dans cette orbitale stabilise l'atome.

- Calculer l'énergie de première ionisation de l'argent.

Le processus de l'ionisation peut s'écrire $Ag \longrightarrow Ag^+ + 1e$.

Il en découle que : $E_{\text{première ionisation}} = E(Ag^+) - E(Ag)$, mais compte tenue des deux configurations l'unique différence est bien l'électron de l'orbitale 5s, donc l'énergie sera déduite directement.

- ✓ Énergie orbitalaire de l'électron 5s : $\sigma_{5s} = 18*0,85 + 28*1 = 43,3$

  $Z^* = 47 - 43,3 = 3,7$ et $n^* = 4$ et donc $E_{5s} = -13,6(3,7/4)^2 = -11,64$ eV

D'où l'énergie de première ionisation 11,64 eV, l'électron 5s étant le seul électron de l'orbitale.

d- Grandeurs géométriques

α. Rayon atomique : Le rayon atomique est souvent associé au rayon de l'orbitale atomique la plus externe, soit : $\rho=(n_{ext}^{*2}/Z^*)a_0$, ρ est le rayon de l'O.A. de valence, n^*_{ext} est le nombre quantique effectif de l'O.A. externe et Z^* étant la charge effective ressentie par l'électron le plus externe et a_0 est le rayon de Bohr. ⇒ le rayon de l'O.A. de valence diminue de gauche à droite et du bas vers le haut.

Par exemple pour l'argent (paragraphe précédent), le rayon de l'orbitale de valence sera calculé : avec $n^* = 4$ et $Z^* = 3,7$ et $a_0 = 52,9$ pm d'où $\rho = 228,7$ pm.

β. Rayon ionique : Le rayon ionique se définit à partir du solide ionique lorsque celui-ci existe. On mesure la distance d entre anions et cations en contact et on a : $d = r^+ + r^-$ $r^+ < r_a \rightarrow r^+$ diminue quand la charge de l'ion augmente. $r^- > r_a \rightarrow r^-$ augmente quand la charge de l'ion augmente. .

e- Pouvoir polarisant : c'est quand un ion crée autour de lui un champ électrique.

α. Pouvoir polarisant : Il est lié au champ électrostatique créé par la propre charge de l'ion à sa périphérie. Il est d'autant plus élevé que le champ est intense donc que l'ion est petit et fortement chargé. Ainsi les cations ont un pouvoir polarisant fortement élevé.

β. Polarisabilité : C'est l'aptitude à la déformation de charge sous l'influence d'un champ électrique extérieur (par exemple celui créé par un ion voisin). Les anions sont plus polarisables que les cations.

f- Propriétés chimiques

- ✓ **Caractère rédox**

- Plus l'électronégativité χ est grande plus le caractère oxydant est important.

- Plus l'électronégativité χ est grande plus le caractère réducteur est fort.

On a donc un caractère réducteur très fort à gauche du tableau et un caractère oxydant très marqué pour les éléments des colonnes 16 et 17.

- ✓ **Caractères acido-basiques des oxydes de degré supérieur :** Les éléments situés à gauche du tableau périodique forment des oxydes à caractère basique très marqué, alors que ceux de droite conduisent à des acides forts ; au centre on obtient souvent des oxydes amphotères.

g- Domaine d'application des complexes : Ces matériaux trouvent de nombreuses applications dans la vie quotidienne notamment :

- ✓ en imageries médicales (**IRM**) : ils sont utilisés comme agents de contraste grâce à leurs propriétés magnétiques. Exemple les complexes de Gadolinium.
- ✓ dans la science (**RMN)**, ils constituent de bons accélérateurs de particules.
- ✓ en chimie anti-tumorale comme le complexe plan carré cisdiamine,dicchloroplatine (II).
- ✓ Dans l'analyse qualitative et quantitative, notamment pour la caractérisation des ions par dosage complexométrique.
- ✓ Dans la purification de l'eau par élimination des ions métalliques comme Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+},.. et surtout les métaux lourds (Cd, Hg ;…) en utilisant comme ligand complexant l'EDTA ainsi que les polyphosphates nPO^{3-}.
- ✓ Dans l'industrielle, en particulier dans la catalyse homogène ou hétérogène car ils offrent les avantages d'une plus grande efficacité, d'une bonne sélectivité et de conditions de réactions plus douces et moins onéreuses.
- ✓ Dans les transports comme les trains magnétiques,
- ✓ comme pigments de coloration,
- ✓ dans les mécanismes vitaux notamment les métalloprotéines (fer, cuivre, calcium,…) comme l'hémoglobine qui est un complexe de fer II, qui transporte O_2 dans le sang.

III. Ligands et complexes

III-1- Définitions

Tous les éléments de transition peuvent former facilement des **composés de coordination** ou des **complexes**. Un complexe contient un ou plusieurs **atomes centraux** M qui sont coordonnés (liés) par les ligands L (atomes, molécules ou ions), dont le nombre ou **coordinence** (nombre de liaisons métal-ligand M-L), peut être variable et conditionne la géométrie de ces espèces.

Le complexe contenant un seul atome central est dit **mononucléaire**, par ex. $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ou $[PtCl_4]^{2-}$. Les espèces contenant deux ou plusieurs atomes centraux sont **di-, tri- ou polynucléaires** ; dans ce cas il y a deux possibilités:

(a) les atomes centraux M sont liés par les ligands de pont (μ-L), par exemple dans l'acétate de cuivre(II), deux atomes du cuivre sont liés par 4 groupes acétato.

(b) les atomes centraux forment des liaisons directes métal-métal et on parle de la formation d'agrégats ou "cluster" en anglais, par. ex. $[Ru_3(CO)_{12}]$.

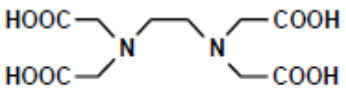
La manière dont les ligands peuvent se cordonner est appelée **denticité**. On connait des ligands monodentate, bidentate, tridentate, etc... Les ligands **monodentates** se coordonnent par une seule liaison métal-ligand. Par exemple la molécule d'ammoniac (le ligand ammine), la molécule d'eau (le ligand aqua), ou les espèces chargées comme Cl^- (le ligand chloro), CN^- (le ligand cyano).

Les ligands **bidentates** forment deux liaisons M-L avec le même atome central ou avec deux atomes centraux différents. Dans le premier cas il s'agit d'un ligand bidentate chélatant, par exemple : 1,2-diaminoethane ou éthylènediamine NH_2-CH_2-CH_2-H_2N (en).

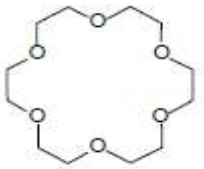
Effet chélate : C'est quand un ligand multidentate (plusieurs atomes donneurs) établit toutes ses liaisons avec un même ion central, ce dernier est alors enserré dans une structure cyclique comme il le serait par une pince (chelatos = pince). Lorsque l'élément forme avec la molécule chélatrice des cycles de 5 ou 6 liaisons, le complexe est généralement très stable.

Remarque : La chélation est un phénomène naturel. C'est le cas de l'ion de cobalt dans la vitamine B12, ou encore magnésium dans la chlorophylle ou fer dans l'hémoglobine.

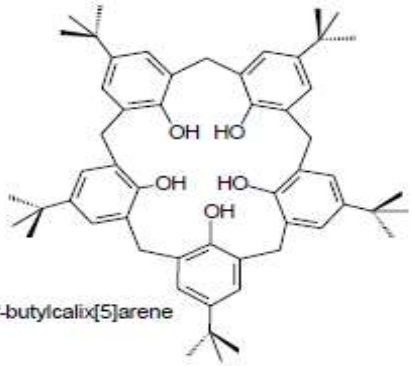
Enfin, un autre types de ligands sont connus à savoir les ligands **polydentés** (comme le cas de l'EDTA) et **macrocycliques**.



acide éthylènediamine tétraacétique edta

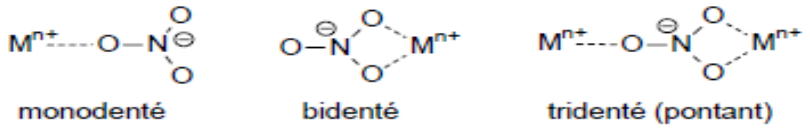


éther 18-couronne-6



p-tert-butylcalix[5]arene

Certains ligands se comportent différemment suivant leurs états. Par exemple le nitrate :



III-2- Nomenclature des complexes

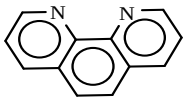
La nomenclature est importante dans la Chimie de Coordination en raison de l'existence des isomères. En 1970, l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a élaboré les règles suivantes :

1. Pour nommer le complexe entier, le nom de l'anion est donné en premier et celui du cation en second.
2. Dans l'ion complexe, le nom du ligand (ou des ligands) précède celui de l'atome métallique central.
3. Le nom du ligand se termine généralement par 'o' si le ligand est négatif, et si plus d'un ligand est présent dans le complexe, les ligands sont nommés par ordre alphabétique quel que soit leur nombre.
4. Un préfixe grec (mono, di, tri, tétra, penta, hexa, etc.) indique le nombre de chacun des ligands,
5. Un chiffre Romain ou un zéro entre parenthèses est utilisé pour indiquer le nombre d'oxydation de l'atome métallique central.
6. Si l'ion complexe est négatif, le nom du métal se termine par 'ate'.

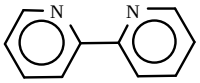
Remarque : Les crochets '[' et ']' sont utilisés pour encadrer un ion complexe ou une espèce neutre coordinée Quelques exemples sont donnés ci-dessous :

H_2O	aqua	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	ion tétraaquacuivre(II)
NH_3	ammine	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	ion hexaamminenickel(II)
CN^-	cyano	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	ion tétracyanonickelate(II)
Cl^-	chloro	$[FeCl_4]^-$	ion tétrachloroferrate(III)
Br^-	bromo	$[AlBr_4]^-$	ion tétrabromoaluminate(III)
OH^-	hydroxo	$[Al(OH)_4]^-$	ion tétrahydroxoaluminate(III)
O^{2-}	oxo	$[ReCl_3O_3]^{2-}$	ion trichlorotrioxorhénate(VII)
$\underline{N}O_2^-$	nitro	$[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$	ion pentaamminenitrocobalt(III)
CO	carbonyl	$[Ni(CO)_4]$	tétracarbonylnickel(0)
CH_3COO^-	acétato	$[Cu_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]$	tétra-μ-acétatodiaquadicuivre(II)
CO_3^{2-}	carbonato	$[Co(NH_3)_4CO_3]^+$	cation tetraamminecarbonatocobalt(III)
NO	nitrosyl	$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$	anion pentacyanonitrosylferrate(II)

SO_4^{2-} sulphato $[Cu(en)(H_2O)_2SO_4]$ diaquaéthylènediaminesulphatocuivre(II)



1,10-phénantroline (phen) $[Fe(phen)_3]^{3+}$ ion tris(phénantroline)fer(III)

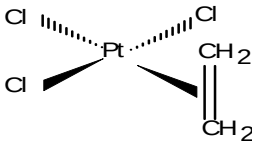


$[Ni(bipy)_3]^{2+}$ ion tris(bipyridine)nickel(II)

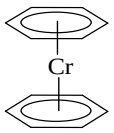
Une autre catégorie de composés de coordination est appelée **complexes π**, car ils contiennent des ligands présentant un caractère **σ**-donneur et **π** accepteur, cela signifie que ces ligands utilisent des orbitales moléculaires liantes comme donneur d'électrons pour former une liaison ligand ➔ métal de **type σ**, et des orbitales moléculaires vacantes (non-liantes ou antiliantes) pour former une liaison métal ➔ ligand de **type π**. Un exemple typique est le sel de Zeise, qui se forme pendant la réaction de substitution de l´anion tétrachloroplatinate(II) par l'éthylène :

$$K_2[PtCl_4] + C_2H_4 \rightarrow K[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)] + KCl$$

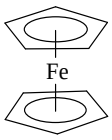
Le symbole η^2 (= dihapto) précise le nombre d'atomes de carbone liés au métal.



Le deuxième groupe important de complexes **π** est représenté par les métallocènes ou complexes de type "sandwich". Dans ce cas les ligands sont des molécules ou anions cycliques avec un caractère aromatique :



benzène (C_6H_6).... bis(η^6-benzène)chrome η^6 = hexahapto



anion cyclopentadiènyle ($C_5H_5^-$)..... $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ η^5 = pentahapto

III-3- Géométrie de coordination et coordinence

La grande variété des complexes existants est due à la variabilité du nombre de liaisons métal-ligands formées, ou **coordinence**. La coordinence est variable et conditionne la géométrie des espèces formées. Les études structurales ont montré que la coordinence peut aller de 2 à 12. La situation se complique lorsqu'une coordinence donnée présente des géométries différentes.

La Coordinence 2 : implique une géométrie (quasi) linéaire. Elle est observée pour les atomes centraux avec la configuration électronique d^{10}, c'est-à-dire Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II). Exemples :

anion dicyanoargentate(I)	$[Ag(CN)_2]^-$	$[N{\equiv}C\text{-}Ag\text{-}C{\equiv}N]^-$
molécule diméthylmercure(II)	$Hg(CH_3)_2$	$H_3C\text{-}Hg\text{-}CH_3$
cation diamminecuivre(I)	$[Cu(NH_3)_2]^+$	$[H_3N\text{-}Cu\text{-}NH_3]^+$

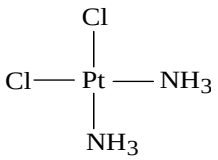
La coordinence 3 est très rare. Elle correspond à une géométrie triangulaire plane ou à une géométrie pyramidale. Elle se rencontre souvent avec les ligands volumineux. Exemples :

anion tricyanocuivrate(I)	$[Cu(CN)_3]^{2-}$	plan
anion trichlorostannate(II)	$[SnCl_3]^-$	pyramidal

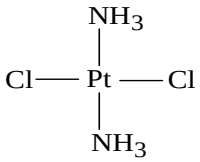
La Coordinence 4 est très courante. Les complexes avec la coordinence 4 présentent deux arrangements possibles : tétraédrique (T_d) ou carrée (D_{4h}). La coordinence **tétraédrique** est avantageuse pour les atomes centraux sans orbitales d ou ayant une symétrie sphérique et la géométrie **carrée** est préférée par les ions avec une configuration électronique d^8. Exemples :

anion tétrachloroferrate(III)	$[FeCl_4]^-$	d^5	(T_d)
cation tétraaquabéryllium(II)	$[Be(H_2O)_4]^{2+}$	s^2	(T_d)
anion tétracyanonickelate(II)	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	d^8	(D_{4h})
molécule diamminedicholoroplatine(II)	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	d^8	(D_{4h})

Le complexe $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ peut présenter deux géométries possibles, en tenant compte des positions des ligands autour de l'atome central : dans la géométrie **cis** les mêmes ligands sont placés sur le même côté du carré et dans la géométrie **trans** les mêmes ligands sont diamétralement opposées. Ces deux complexes représentent une **isomérie géométrique** pour les complexes carrés avec la formule brute $\mathbf{MA_2B_2}$.



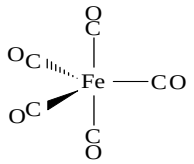
cis



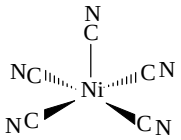
trans

La Coordinence 5 présente deux géométries limites : **bipyramide trigonale** (D_{3h}) (plus fréquente) ou **pyramide à base carrée** (C_{4v}). Expérimentalement on trouve souvent un polyèdre déformé, avec une géométrie intermédiaire entre les deux extrêmes. Exemples :

anion pentachlorostannate(II)	$[SnCl_5]^{3-}$	d^{10}	(D_{3h})
molécule pentacarbonylfer(0)	$[Fe(CO)_5]$	d^8	(D_{3h})
anion penatacyanonickelate(II)	$[Ni(CN)_5]^{3-}$	d^8	(C_{4v})



bipyramide trigonal



pyramide à base carrée

<u>*La coordinence 6*</u> est la plus courante. Elle correspond à une géométrie octaédrique (O_h), rarement à une géométrie trigonale prismatique. Exemples :

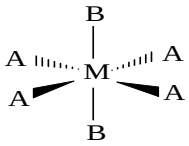
cation hexaaquafer(II)	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	d^6	(O_h)
cation hexaamminenickel(II)	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	d^8	(O_h)
anion hexacyanoferrate(III)	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	d^5	(O_h)

<u>*Les Coordinences 7 à 12*</u> se trouvent le plus souvent parmi les éléments placés plus bas dans la classification périodique. C'est le cas des lanthanides et des actinides qui peuvent atteindre la coordinence 12. Exemples :

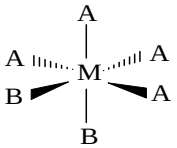
7	heptafluorure de rhénium(VII)	ReF_7	bipyramide à base pentagonale
8	anion octacyanomolybdate(IV)	$[Mo(CN)_8]^{4-}$	antiprisme à base carrée
12	anion hexanitratocérate(III)	$[Ce(NO_3)_6]^{3-}$	, NO_3^- est un ligand chélate

III-4- L'isomérisation dans les complexes

* Les complexes de coordinence 6 ayant des ligands différents et de formules générale $\mathbf{MA_4B_2}$ forment des ***isomères géométriques*** **(cis-trans)** :

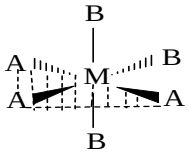


trans

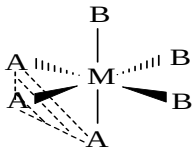


cis

Les isomères géométriques **facial (fac)** et **meridional (mer)** existent pour les complexes de type MA_3B_3. Le terme **fac** signifie que les trois ligands A sont sur la même face de l'octaèdre, par contre dans l'isomère **mer** les trois ligands A occupent les sites correspondant à un plan méridional



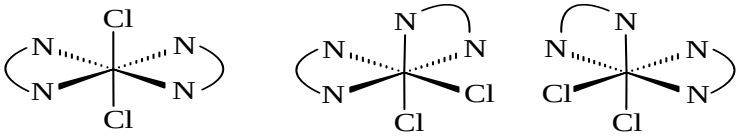
mer



fac

* Si on a des ligands chélatants A-A, les complexes de type $\mathbf{M(A\text{-}A)_2B_2}$ forment au total 3 isomères, un isomère trans inactif et deux isomères cis qui sont des ***isomères optiques***

(énantiomères**)**. Ces deux derniers tournent le plan de la lumière polarisée dans des sens opposés ; ils sont images l'un de l'autre. L'isomérie optique également pour les complexes de type $M(A\text{-}A)_3$.



**** L'isomérie de position*** se rencontre plus particulièrement dans le cas des complexes hydratés solides. Les molécules d'eau dans un composé peuvent être dans la première sphère de coordination et former des liaisons métal-oxygène ; ou bien ces molécules d'eau ne sont pas directement liées au centre métallique ; dans ce cas-là, elles jouent le rôle de molécules d'eau de cristallisation, souvent liées par liaisons hydrogène.

Exemple : Le complexe $CrCl_3.6H_2O$ possède plusieurs isomères et chaque isomère présente une coloration différente car les groupes chromophores sont différents:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	CrO_6	bleu-gris
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$	CrO_5Cl	vert clair
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$	CrO_4Cl_2	vert foncé

* Il y a des ligands ayant plusieurs atomes potentiellement donneurs (N, O, S, P, …) et qui peuvent se coordonner de façons différentes. Dans ce cas-là on parle **d´*isomérie de coordination***. Par exemple l´anion nitrite NO_2^- peut se coordonner par une liaison métal-oxygène (ligand nitrito) ou par une liaison métal-azote (ligand nitro).

* ***L'isomérie de polymérisation*** peut se retrouver dans les complexes ayant la même formule brute mais avec des masses molaires différentes. Ce type d'isomérie a été observée dans les complexes du platine comme : $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ et $[Pt(NH_3)_3Cl][PtCl_3(NH_3)]$.

EXERCICE 1 : Ecrire les formules des ions complexes ou composés suivants :

a. oxotétrafluorochromate (III) de potassium

b. ion hydroxopentaaquoaluminium (III)

c. ion pentacyanocarbonylferrate (II)

d. octacyanotungstate (V) de potassium dihydraté

e. dichlorotétraamminecobaltate (III) de sodium

f. tétrachlorocobaltate (II)

g. bromure de tétraaquocuivre (II)

h. Désigner les composés suivants en utilisant les règles de nomenclature des complexes :

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Fe(NH_3)_5H_2O]^{2+}$, $K_3[Fe(CN)_6]$

EXERCICE 2 : Configuration électronique du cobalt et ses ions :

Le Cobalt (Z = 27) peut donner les ions Cobalt II et III en perdant deux ou trois électrons de valence.

1) Donner la configuration électronique de l'atome de cobalt dans son état fondamental.

2) Donner les configurations électroniques envisageables pour l'ion cobalt II selon qu'il perd :
   a) deux électrons s. b) 1 électron s et 1 électron d. c) 2 électrons d.

3) Comparer les énergies orbitalaires de l'ion cobalt II pour chaque configuration électronique précédemment envisagée en utilisant le modèle de slater. En déduire la configuration électronique la plus stable pour l'ion Cobalt II.

EXERCICE 3 : la structure électronique du cuivre (Z = 29).

a) Calculer la charge nucléaire efficace pour un électron 4s et 3d.

b) Calculer l'énergie des orbitales 4s, puis 3d du Cuivre. Conclure

c) Comparer l'énergie du cuivre avec la structure suivante : $[Ar]4s^1 3d^{10}$. La règle de Klechkowski est-elle vérifiée ?

d) Calculer le rayons des orbitales 4s et 3d. Conclure.

EXERCICE 4 :

$H_2NCH_2CH_2NH_2$ est un coordinat appelé éthylènediamine.

a) Combien de positions de coordinations ce ligand compte-il ? Comment est-il appelé ?

b) Préciser le degré d'oxydation du métal central dans les ions complexes suivants :

$[PtCl_2(NH_3)_2]$ et $[CoCl_2(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2]^+$

c) Identifier et représenter les stéréoisomères possibles pour ces complexes (le platine donne des complexes plan carré).

Exercice 5 :

1- Prévoir les structures géométriques des composés suivants: $Ni(CO)_4$, $[Fe(CO)_4]^{2-}$ et $(PCl_3)_3Mo(CO)_3$. Comment peut-on les différencier par spectroscopie IR?

2- Comment distinguer $Ni(CO)_4$ de $[Fe(CO)_4]^{2-}$?

3- Donner les différentes isomères de $(PCl_3)_3Mo(CO)_3$.

Données :

Constante d'écran σ :

Electrons d'origine	**Contributions des autres électrons**					
	n-2	**n-1**	**n**			**n+1**
	n-3…		**S,p**	**d**	**f**	**n+2…**
S,p	**1**	**0.85**	**0.35**	**0**	**0**	**0**
d	**1**	**1**	**1**	**0.35**	**0**	**0**
f	**1**	**1**	**1**	**1**	**0.35**	**0**

Nombre quantique apparent n* :

n	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
n*	**1**	**2**	**3**	**3.7**	**4**	**4.2**

Chapitre II : STABILITE ET REACTIVITE DES COMPLEXES

I- Introduction

Les notions de stabilité et de réactivité des complexes ne seront pas détaillées comme en chimie minérale, mais traitées brièvement de point de vue théorique avec des notions de bases des orbitales atomiques (ou moléculaires).

II- Formation et stabilité d'un complexe

II-1- Constante de formation (ou de complexation)

La formation d'un complexe en solution correspond au remplacement d'une ou de plusieurs molécules de solvant par un ou plusieurs coordinats ; et la stabilité du complexe passe le plus souvent par une étude thermodynamique en introduisant les **constantes de complexation successives et globales**.

Exemple : Dans la solution aqueuse de cuivre, la formation successive des complexes (substitution d'un ligand par l'autre) peut être décrite par les équations suivantes :

$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_3(NH_3)]^{2+} + H_2O$ K_1

$[Cu(H_2O)_3(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + H_2O$ K_2

$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+} + H_2O$ K_3

$[Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + H_2O$ K_4

Les constantes des équilibres de complexation K_i (i =1 à 4) sont les **constantes successives**. Elles donnent une information sur la **stabilité thermodynamique** du complexe formé.

Dans ce cas: $K_1 = [\{Cu(H_2O)_3(NH_3)\}^{2+}] / [\{Cu(H_2O)_4^{2+}\}]\ [NH_3]$

Et les valeurs log K_i pour les réactions écrites ci-dessus sont :

$Cu^{2+}(aq)/NH_3$	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4
	3,99	3,34	2,73	1,97

En général les constantes successives K_i diminuent régulièrement, ce qui signifie que la réaction de substitution suivante est toujours plus difficile que la réaction de substitution précédente.

Pour la réaction totale on a une **constante globale** de stabilité β_4

$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4\ H_2O$

$\beta_4 = [\{Cu(NH_3)_4\}^{2+}] / [\{Cu(H_2O)_4^{2+}\}]\ [NH_3]^4 = K_1.K_2.K_3.K_4$; généralement $\beta_n = \Pi_i K_i$

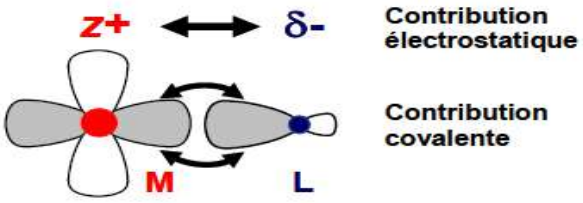
Les complexes stables du point de vue thermodynamique présente une valeur β_n élevée ; par contre les complexes peu stables présentent une valeur β_n petite.

II-2- Stabilité des complexes

Plusieurs facteurs influent sur la stabilité d'un complexe donné ; on cite ceux qui sont liés à la nature de l'ion métallique central (sa densité de charge et structure électronique) et ceux liés à la nature des coordinats.

II-2-1 L'ion métallique

a- La densité électronique peut être représentée par un modèle théorique basé sur les interactions entre orbitales atomiques.



La liaison de coordination résulte de deux contributions complémentaires à savoir ; une **contribution électrostatique** et une autre **covalente.**

- ✓ ***La Contribution électrostatique*** résulte de l'attraction entre la charge positive du cation et la charge (ou fraction de charge) négative portée par les atomes donneurs des ligands, et l'intensité de cette interaction dépendra de la taille du cation, (donnée par son rayon ionique *r*i) et de sa charge *z*. La densité de charge est alors définie par le rapport z^2/ri et c'est ce paramètre qui sera décisif.
- ✓ ***La Contribution covalente*** est associée au recouvrement entre les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires (ou atomiques) des ligands.

b- La structure électronique des ions métalliques joue aussi un rôle déterminant. Pour les métaux bivalents, la série d'Irving et Williams est la plus connue : Elle s'interprète à l'aide de la théorie du champ des coordinats, que nous développerons plus loin et a été vérifiée rigoureusement.

Il faut considérer simultanément la relation entre la nature des atomes donneurs et celle de l'ion métallique accepteur. C'est ainsi qu'une *classification empirique* des ions métalliques a été établie par Ahrland et al. (1958) et Schwarzenbach (1961) basée sur l'affinité de ces ions pour des ligands. Ils ont proposé trois groupes (ou classes).

- ✓ *classe a* : englobe les cations à configuration électronique externe de gaz nobles : Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}... Ces ions possèdent une faible polarisabilité, une forte électropositivité, un faible rayon ionique, une charge positive élevée et forment des liaisons de type ionique. On a donc l'ordre d'affinité suivant avec quelques groupes donneurs:

$$F >> Cl > Br > I,$$
$$O >> S,$$
$$N >> P;$$

- ✓ *classe b* : caractérise les cations à configuration électronique externe à dix-huit électrons : Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}... Ces caractéristiques sont opposées à celles des ions de classe a, conduisant à des liaisons essentiellement covalentes, donc à des ordres d'affinité inversés.
- ✓ *classe c :* de caractère intermédiaire entre les précédentes, cette classe comprend notamment les ions des métaux de transition Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}….

Ce type de notion a été développé par Pearson (1963) dans la théorie des acides (ions métalliques) durs et mous et des bases (coordinats) dures et molles, connue sous le nom de la théorie H.S.A.B. (*hard and soft acid base theory*). La classification correspondante présente de grandes analogies avec la précédente, la classe a représente les acides durs et la classe b les acides mous. La règle fondamentale stipule que les acides durs préfèrent les bases dures et que les acides mous préfèrent les bases molles. C'est ainsi que les complexes fluorés de l'aluminium seront stables (F^{-} base dure et Al^{3+} acide dur) alors que les complexes fluorés du mercure seront peu stables (Hg^{2+} acide mou). [4]

II-2-2- Les coordinats

a- Nature des atomes donneurs

Dans la théorie H.S.A.B., les coordinats sont aussi classés en bases dures et molles. Une base dure aura d'une façon générale une faible polarisabilité, une grande électronégativité, une charge négative, une petite dimension et formera des liaisons ioniques. Par exemple H_2O et OH^{-}. Et les bases molles ont des caractéristiques inverses : comme R_2S, RSH et I^{-}.

b- Effets chélate

En règle générale, la stabilité des complexes est fortement accrue par chélation. Cet effet est le plus important pour les coordinences 5 et 6, puis devient faible et même négligeable pour les coordinences élevées.

c- Dimension et nombre de cycles

De façon générale, plus le nombre de cycles formés est élevé, plus la stabilité est importante. Par exemple : la stabilité croît lorsque l'on passe de NH_3 (0 cycle) à l'éthylènediamine (1 cycle), à la diéthylènetriamine (2 cycles).

d-Propriétés acido-basiques du coordinat

Les ions métalliques sont considérés comme des acides de Lewis, donc des accepteurs d'électrons. Il y a donc une similitude entre la complexation de l'ion métallique par un coordinat et la neutralisation d'une base par un acide. En outre, la plupart des coordinats sont des bases conjuguées d'acides, et en règle générale, plus le pK de la base est élevé, plus la stabilité du complexe métallique est grande. Cette corrélation est souvent vérifiée, mais avec des exceptions.

e- Résonance

La résonance augmentent toujours la stabilité des complexes ; pour qu'elles aient lieu, il faut que ceux-ci aient une structure plane ou s'écartant peu de la planéité; l'augmentation du domaine offert aux électrons délocalisés accroît encore la stabilité; c'est le cas des porphyrines.

III- Réactivité des complexes :

La réactivité des complexes est liée à beaucoup de facteurs, ainsi qu'à l'occupation des différentes orbitales atomiques d (théorie du champ cristallin). Et de point de vue cinétique, la réactivité est étroitement liée à la vitesse des réactions et de ce fait les complexes peuvent être : inertes (réactions suffisamment lentes) ou labiles (réactions rapides). On présentera ici deux types de réactions importantes des complexes, en l'occurrence la substitution et l'oxydo-réduction.

III-1- Réactions de substitutions

L'étude cinétique a permis de classer ces réactions en deux groupes:

- ✓ Les réactions S^1 du premier ordre à mécanisme dissociatif : en effet, l'étude des réactions de substitutions du complexe octaédrique de l'ion Co^{3+}, a montré que l'étape importante est celle qui implique la rupture de la liaison entre Co^{3+} et le groupe sortant. Le groupe entrant n'est pas impliqué dans cette étape initiale. La seconde étape, très rapide, est l'introduction du substituant.

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} \xrightarrow{lent} [Co(NH_3)_5]^{3+} + Cl^- \;;$$

$$[Co(NH_3)_5]^{3+} + H_2O \xrightarrow{rapide} [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}.$$

Une caractéristique d'un tel processus est l'influence nulle du groupe entrant sur la vitesse de la réaction, car celle-ci dépend seulement de la concentration du complexe du métal.

- ✓ Les réactions S^2 du second ordre (ou bimoléculaires) à mécanisme associatif : c'est le cas des complexes carrés plans, il est possible d'envisager un mécanisme comprenant d'abord le rattachement du groupe entrant avec formation d'un état de transition pentacoordiné comme les complexes du platine :

$$[Pt(NH_3)_3Cl]^+ + Br^- \xrightarrow{lent} [Pt(NH_3)_3ClBr]$$
$$\xrightarrow{rapide} [Pt(NH_3)_3Br]^+ + Cl^-.$$

III-2- Réactions d'oxydo-réductions

Ces réactions peuvent être considérées comme des réactions de transfert d'entités entre donneurs et accepteurs, Il existe deux types de transfert d'électrons :

- ✓ Le transfert électronique d'un complexe à un autre, qui passe par une étape transitoire, qui est la formation d'un complexe activé ponté.
- ✓ Le transfert atomique ou mécanisme à sphère interne. Dans ce cas, non seulement des électrons, mais aussi des atomes ou des groupements d'atomes sont transférés.

Remarque : Dans des réactions rapides, il ya un transfert direct entre les deux complexes, il se fait par collision entre ces derniers mais sans substitution. Exemple:

$$[Fe^*(CN)_6]^{4-} + [Fe(CN)_6]^{3-}$$
$$\rightarrow [Fe^*(CN)_6]^{3-} + [Fe(CN)_6]^{4-}.$$

Application : Calculez la constante d'équilibre de la réaction suivante :

$Au^+(aq) + 2\,CN^-(aq) \leftrightarrow [Au(CN)_2]^-(aq)$ à partir des potentiels standards

$Au^+(aq) + e^-(aq) \leftrightarrow Au(s)$ $E^0r = +1{,}69$ V

$[Au(CN)_2]^-(aq) + e^- \leftrightarrow Au(s) + 2\,CN^-$ $E^0r = -0{,}60$ V

<u>Solution :</u>

On rappelle de point de vue thermodynamique que : $\Delta G^0r = -nF\Delta E^0r = -RTlnK$

Le bilan des deux réactions permet de calculer la différence de potentiel : $\Delta E = 2.29$ V

On a : n = 1et F = 96500C $\Longrightarrow$ l'enthalpie libre $\Delta G^0r = -nF\Delta E^0r = -220{,}9$KJ /mol

Comme $\Delta G^0r = -RTlnK$, donc on déduit la constante d'équilibre à 298 °C, $K = 5.7\ 10^{38}$.

III-3- La réactivité de point de vue théorique

La théorie du champ cristallin a pu expliquer les différences de réactivité selon le métal par un simple calcul de l'énergie d'activation entre le complexe initial (i) et l'intermédiaire (int) ; et selon les valeurs obtenues soit l'un et l'autre est stabilisés par le champ cristallin. Lorsque l'intermédiaire est moins stabilisé que ne l'est l'état initial, le complexe est donc peu réactif.

La différence ESCC(int) - ESCC(i) est appelée énergie d'activation due au champ cristallin (EACC).Quelques exemples sont reportés sur le tableau suivant :

n	ESCC(i) en unité Δ_o		ESCC(int) en unité Δ_o		EACC en unité Δ_o	
	haut-spin	bas-spin	haut-spin	bas-spin	haut-spin	bas-spin
0, 5, 10	0	0	0	0	0	0
1, 6	- 0,400		- 0,457		- 0,057	
2, 7	- 0,800		- 0,914		- 0,114	
3, 8	- 1,200		- 1,000		+ 0,200	
4, 9	- 0,600		- 0,914		- 0,314	
4		- 1,600		- 1,457		+ 0,143
5		- 2,000		- 1,914		+ 0,086
6		- 2,400		- 2,000		+ 0,400
7		- 1,800		- 1,914		- 0,114

Il en découle ainsi que la réactivité décroît en fonction du spin dans l'ordre :

d^5 (bas-spin) > d^4 (bas-spin) > d^8, d^3 > d^6 (bas-spin).

Exercice 1

La constante de formation globale de l'ion complexe $[Cd(CN)_4]^{2-}$ vaut logβ4 = 18,4. Calculer :

a) La concentration de Cd^{2+}(aq) dans une solution 0.1 M en complexe.

b) La concentration des ions CN^- qu'il faudrait ajouter à cette solution si l'on veut que la concentration en ions Cd^{2+}(aq) soit inférieure à $4 \cdot 10^{-16}$ M.

Exercice 2

Les complexes du CuII (aq) avec l'éthylènediamine (en) ont les constantes de formation successive suivantes : log*K1* = 10,6 et log*K2* = 9,1. Pour quelle concentration en ligand libre la fraction de $[Cu(en)]^{2+}$ sera-t-elle maximale et quelle sera sa valeur ?

Exercice 3

Les deux complexes $[Ni(CN)_4]^{2-}$ et $[NiBr_4]^{2-}$ ont des constantes de stabilité globales égales à logβ4 = 32 et 24, respectivement. Indiquer le complexe qui résistera le plus à la réduction en Ni(s), c'est-à-dire lequel aura le potentiel standard le plus négatif (X = CN, Br) :

$$[NiX_4]^{2-}(aq) + 2\ e\text{-}(aq) \leftrightarrow Ni(s) + 4\ X^-(aq) \qquad E^0r$$

Exercice 4

Soit 1 L de solution (S) contenant : 10^{-3} mol d'ion Fe^{3+} ; 0,1 mol d'ion thiocyanate SCN^- et 0,1 mol d'ion fluorure F^-. On donne les constantes de formation des ions complexes :

$[Fe(SCN)]^{2+}$: $Kf_1 = 10^3$; $[Fe(F)]^{2+}$: $Kf_2 = 10^6$; pKa du couple HF/ F^- : 3,2.

1- Nommer les ions complexes.

2- Donner les expressions des constantes de formation des deux complexes.

3- A partir d'un diagramme pFe expliquer la compétition entre les ligands SCN^- et F^- .

4- Les ions complexes $[Fe(SCN)]^{2+}$ ont une couleur rouge intense ; cette teinte n'est visible que si leur concentration est au moins égale à C_2 = 3,16 10-6 mol/L. Montrer qu'une diminution du pH de la solution (S) fait apparaître cette coloration

Exercice 5

L'ion nickel Ni^{2+}, en présence d'ammoniac NH_3 peut donner six ions complexes ; les constantes de dissociations successives sont : $pKd_1 = 2,8$; $pKd_2 = 2,44$; $pKd_3 = 1,73$; $pKd_4 = 1,19$; $pKd_5 = 0,75$; $pKd_6 = 0,03$.

1- Ecrire les formules des complexes ; donner les constantes de formation successives et globales. Conclure.

2- Schématiser la structure géométrique du complexe hexacoordiné.

3- Si n_1 = 0,01 mol d'ions nickel et n_2 = 2,2 mol d'ammoniac sont introduites dans 1 L d'eau pure, sans variation de volume. Calculer les concentrations des ions complexes.

CHAPITRE III : THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

I- INTRODUCTION

Pour expliquer la nature des liaisons dans les complexes et prédire leurs propriétés, on a élaboré plusieurs modèles : Le premier a été la ***théorie de la liaison de valence*** établie par Pauling et d'autres auteurs dans les années 30. Dans les années 50 et 60, la ***théorie du champ cristallin*** (TCC) et ses modifications, que l'on connait sous le nom de ***théorie du champ des ligands*** (TCL) ou ***théorie du champ des coordinats*** est devenue prédominante et enfin, la ***théorie des orbitales moléculaires (OM).***

Bien que les théories de la liaison de valence et du champ cristallin aient été largement dépassées comme modèles de travail, elles continuent à apporter leur contribution aux études actuelles sur les composés de coordination. Il faut donc savoir évaluer les modèles anciens pour bien comprendre les modèles modernes.

Pour chacune de ces approches, la notion de symétrie de l'environnement de l'ion de transition est un facteur important.

II- THEORIE DE LA LIAISON DE VALENCE (PAULING)

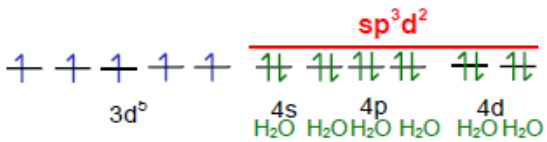
En terme de liaison de valence, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre des **bases de Lewis** (les ligands qui apportent des doublets électroniques) et un **acide de Lewis** (le métal ou l'ion métallique qui possèdent des orbitales vides) avec la formation entre eux d'**une liaison covalente** de coordination (ou liaison dative).

Le modèle utilise l'hybridation des orbitales nd, (n+1)s, (n+1)p et (n+1)d de l'ion de transition pour rendre compte des structures et des propriétés magnétiques observées dans les complexes. Quelques exemples usuels d'orbitales hybrides formées selon la théorie de la VSEPR ainsi que leurs géométries du complexe sont reportés dans le tableau suivant:

Nombre de coordination	Géométrie	Orbitale hybride	Exemple
2	linéaire	sp (ou ds)	$[Cu(NH_3)_2]^+$ ou $[Ag(NH_3)_2]^+$
4	tétraédrique	sp^3 (ou d^3s)	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
4	carré plan	dsp^2	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
6	octaédrique	d^2sp^3 (ou sp^3d^2)	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

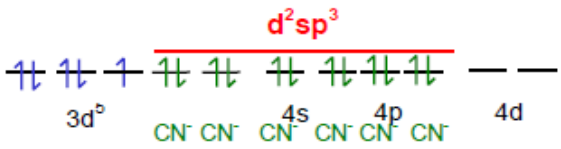
Dans certains cas les orbitales atomiques 4d vides peuvent intervenir dans l'hybridation pour respecter la géométrie et le moment magnétique observé. C'est le cas du Fe^{3+} (d^5) qui présente deux types d'hybridation :

$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$: utilisation des orbitales 4d



paramagnétique
5 e- célibataires
$n_{eff} = 5.92$

$[Fe(CN)_6]^{3-}$: utilisation des orbitales 3d



paramagnétique
1 e- célibataire
$n_{eff} = 1.73$

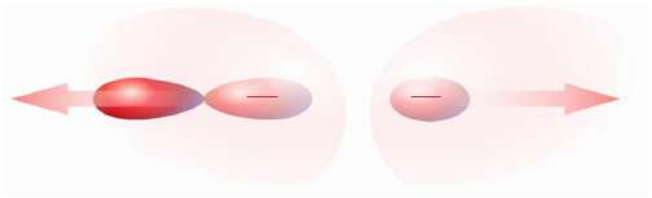
La théorie de la liaison de valence considère que la liaison M-L est essentiellement covalente, elle permet de prévoir les propriétés magnétiques et la géométrie des complexes, mais ne permet pas d'expliquer leur couleur. Elle ne prévoit pas de transition électronique et par conséquent ne permet pas d'expliquer les spectres d'absorption des complexes.

III- THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

III-1-Principe

Ce modèle est proposée par Bethe en 1929, il est fondé sur l'**interaction purement électrostatique** (loi de Coulomb) entre le métal (M) central et les ligands (L), c'est-à-dire une interaction ionique (atome central = charge positive ; ligand avec doublet libre = charge négative).

Ce modèle suppose que les ligands sont représentés par des charges ponctuelles négatives (ex. le ligand chloro) ou par des dipôles orientés avec la paire libre (charge négative partielle) vers l'atome central. Ces charges négatives interagissent avec les électrons des orbitales *d* et la répulsion entre les entités de charge identique conduit à une répulsion et à une déstabilisation des orbitales.



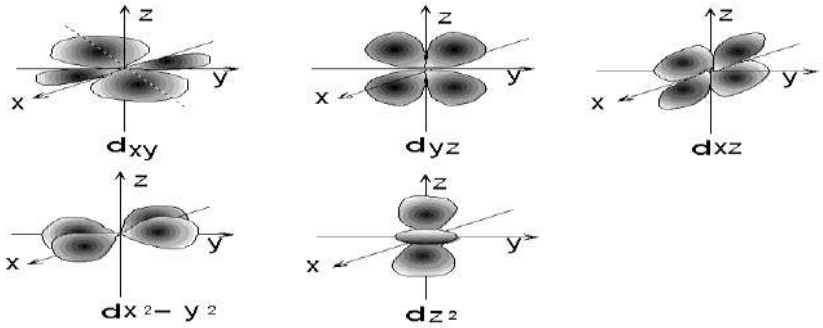
La conséquence sur la déstabilisation de l'ion central est la levée de dégénérescence et le dédoublement des 5 orbitales atomiques en deux séries d'orbitales atomiques.

III-2- Forme des orbitales atomiques d et levée de la dégénérescence

Comme pour les orbitales *p*, la forme des orbitales *d* est loin d'être de symétrie sphérique. Elle est déterminée par la géométrie du cortège électronique. Les orbitales *d* sont au nombre de cinq :

d_{xy}, d_{xz},, d_{yz}, d_{x2-y2}, et d_{z2} . Ce sont des orbitales directionnelles formées de quatre lobes excepté l'orbitale d_{z2} :

- ✓ Les orbitales d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} ont même symétrie (lobes centrés sur les bissectrices des axes,
- ✓ et les orbitales d_{x2-y2}, et d_{z2} et ont leurs lobes centrés sur les axes Ox, Oy et Oz ; comme c'est représenté ci-dessous.



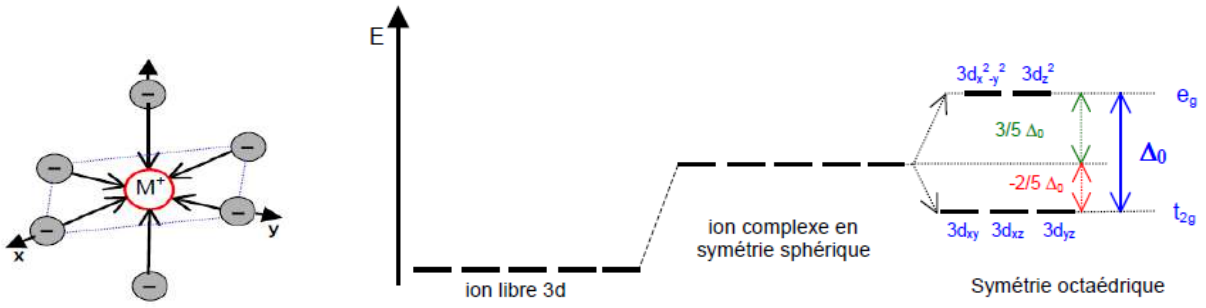
L'importance de la déstabilisation des cinq orbitales *d* et la levée de dégénérescence dépend de la forme et de la symétrie du complexe. Elle est évaluée par la différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales (d_x^2-$_y^2$ et d_z^2) et (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz},). Elle est appelée **énergie du champ cristallin** (10 Dq ; l'énergie 10 Dq est évaluée par spectroscopie optique).

Considérons deux symétries différentes : la symétrie **octaédrique** et la symétrie **tétraédrique**.

III-3-Influence de la symétrie de l'environnement

a- Cas de la symétrie octaédrique de l'environnement de coordinats

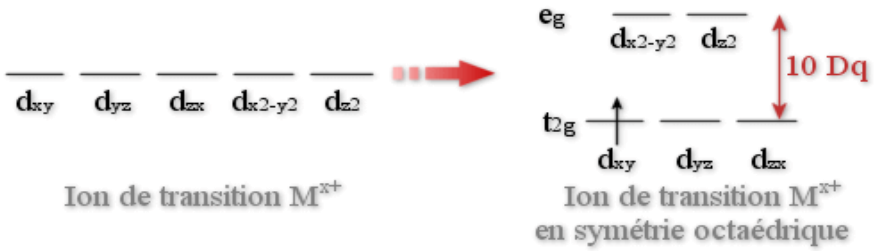
Lorsque les orbitales d sont dans un champ de symétrie octaédrique. On observe une levée partielle de dégénérescence, trois orbitales d seront stabilisées et les deux autres seront déstabilisées. La stabilisation ou déstabilisation des orbitales atomiques d dépend de leurs formes et orientation (qui dépendent du nombre quantique magnétique m_l). Les orbitales d_x^2-$_y^2$ et d_z^2 ont leurs lobes orientés vers les ligands (charges négatives) et comme les orbitales présent une densité électronique importante (charges négatives), leur niveau énergétique va monter (répulsion). La situation est inverse dans les cas des trois orbitales d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, parce que leurs lobes sont orientés vers les directions diagonales (entre les ligands).



Dans ce cas : les orbitales t_{2g} abaissent leur énergie, elles seront donc plus stables et cette stabilisation correspond à $-2\Delta_o/5$ par électron. Par contre, l'énergie des orbitales e_g va monter et la déstabilisation va correspondre à $+3\Delta_o/5$ par électron.

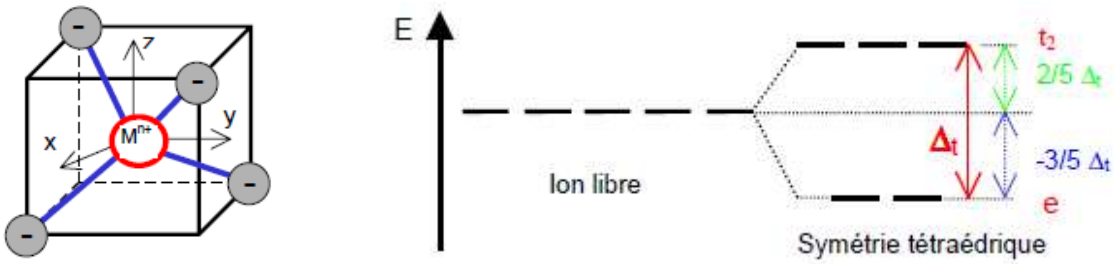
Exemple : si l'on admet que l'ion de transition renferme uniquement 1 seul électron d (d^1),

L'électron va se placer dans l'une de ces trois orbitales (qui sont parfaitement identiques d'un point de vue symétrie) pour minimiser son énergie.



b- Cas de la symétrie tétraédrique de l'environnement de coordinats

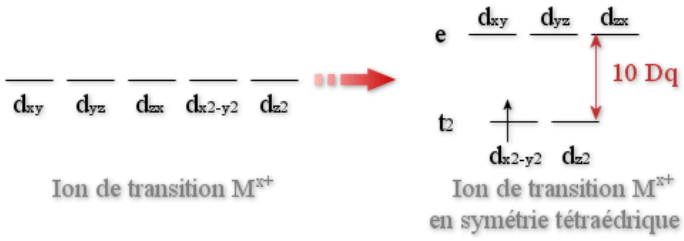
Un tétraèdre peut toujours être inscrit dans un cube. Dans les cas des complexes tétraédriques (**champ tétraédrique),** les ligands sont placés dans les positions entre les axes x, y, z (en réalité ils occupent 4 sommets du cube, voir figure ci-dessous).



La levée de dégénérescence correspondant à l'écart Δ_t (énergie de dédoublement des orbitales d pour une symétrie **t**étraédrique), qui sépare les orbitales e et t_2. Dans ce cas-là les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont stabilisées (dégénérescence 2, symbole e) et la stabilisation va correspondre à $-3\Delta_t/5$ par électron. Par contre, les orbitales d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} sont déstabilisées (dégénérescence 3, symbole t_2), la déstabilisation va correspondre à $+2\Delta_t/5$ par électron.

Dans le cas du champ tétraédrique, l'énergie de dédoublement est plus petite que dans le cas du champ octaédrique. Pour le même ligand et les mêmes distances M-L, le rapport des deux valeurs est $\Delta_t = 4/9\ \Delta_o$.

Pour un ion de transition de configuration d^1, l'électron ira dans la région de l'espace où l'énergie de répulsion électrostatique sera minimisée.



Remarque :

Dans un complexe sphérique, l'énergie des orbitales *d* est prise comme le zéro d'énergie. Dans un complexe à symétrie octaédrique, le jeu des orbitales t_{2g} est plus bas en énergie de 4 Dq ; quant au jeu des orbitales e_g, il est plus haut de 6 Dq.

Cas particulier : La perturbation des orbitales atomiques **d** est différente dans le cas du champ électrostatique pour une bipyramide à base carrée, lorsque les deux ligands axiaux sont plus éloignés (ou plus rapprochés) que les quatre ligands équatoriaux. Dans ce cas on observe une levée de dégénérescence supplémentaire par rapport au cas du champ octaédrique : c'est la distorsion ou l'effet Jahn-Teller.

III-4- Calcul de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC)

A chaque configuration électronique, on peut associer une énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC). Elle correspond au gain ou à la perte d'énergie de l'ion en symétrie octaédrique par rapport à la symétrie sphérique.

La grandeur de la stabilisation dépend du nombre des électrons et de leurs distribution dans les orbitales (champ faible, champ fort). **ESCC** peut être déduit de la manière suivante :

Symétrie	configuration	énergie
octaédrique	$(t_{2g})^x(e_g)^y$	ESCC = $x(-2/5\Delta_o) + y(3/5\Delta_o)$.
tétraédrique	$(e)^x(t_2)^y$	ESCC = $x(3/5\Delta_t) + y(2/5\Delta_t)$.

En règle générale, un complexe métallique adopte toujours la configuration de plus basse énergie.

Pour la configuration d^3 dans un champ octaédrique, tous les électrons sont placés dans les orbitales t_{2g} ; on a : ESCC = $-6/5\Delta_o$

Mais pour quatre électrons, le remplissage des orbitales d peut s'effectuer de deux façons :

- ✓ *si on a un champ fort*, le quatrième électron est placé dans l'orbital t_{2g}, ce qui nécessite un appariement des deux électrons. Le gain énergétique est diminué par l'énergie d'appariement P. Dans ce cas le gain énergétique sera ESCC = $-8/5\Delta_o + P$.

- ✓ *si on a un champ faible,* la configuration électronique sera $t_{2g}^3 eg^1$ et l'énergie de la stabilisation sera ESCC = $-3/5\Delta_o$.

Ou encore directement en fonction de Dq : champ octa

ESCC = x(-4Dq) + y(6Dq) + *p*P , p étant le nombre de paire déélectrons

Le remplissage de deux façons différentes est possible jusqu'au 7ème électron. Le tableau suivant résume les énergies de stabilisation pour un champ octaédrique à champ faible et à champ fort par rapport au champ sphérique, pour toutes les configurations du bloc d. On peut constater que les configurations les mieux stabilisées sont d^3 et d^8 en champ faible et d^6 en champ fort. Par contre, les configurations électroniques d^0, d^5 et d^{10} ne présentent aucun effet de stabilisation.

champ faible				**champ fort**			
d^n	configuration	e^- célibataires	ESCC	d^n	configuration	e^- célibataires	ESCC
d^1	t_{2g}^1	1	-4 Dq	d^1	t_{2g}^1	1	-4 Dq
d^2	t_{2g}^2	2	-8 Dq	d^2	t_{2g}^2	2	-8 Dq
d^3	t_{2g}^3	3	-12 Dq	d^3	t_{2g}^3	3	-12 Dq
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	-6 Dq	d^4	t_{2g}^4	2	-16 Dq + P
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	0 Dq	d^5	t_{2g}^5	1	-20 Dq + 2 P
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	-4 Dq + P	d^6	t_{2g}^6	0	-24 Dq + 2 P
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	-8 Dq + 2P	d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	-18 Dq + 3P
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	-12 Dq + 3P	d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	-12 Dq + 3P
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	-6 Dq + 4P	d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	-6 Dq + 4P
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0 Dq	d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0 Dq

L'effet de la stabilisation (ESCC) dans un champ tétraédrique est plus petit, car l'écart énergétique $\Delta_t=4/9\Delta_o$ est plus faible. Il faut remarquer, que la stabilisation est plus importante pour le champ octaédrique. Aussi dans le cas du champ tétraédrique les configurations électroniques d^0, d^5 et d^{10} ne présentent aucun effet de stabilisation.

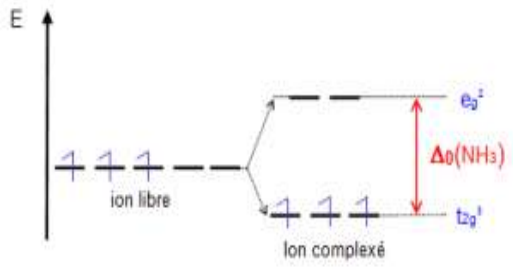
III-5- Applications :

Calculer l'énergie de stabilisation du champ cristallin des complexes suivants : $\mathbf{[Cr(NH_3)_6]^{3+}}$: l'ion Cr^{3+} (d^3), $\mathbf{[MnF_6]^{3-}}$: l'ion Mn^{3+} (d^4), $\mathbf{[Fe(H_2O)_6]^{2+}}$ Fe^{2+} (d^6) (règle de Hund respectée), $\mathbf{[Fe(CN)_6]^{4-}}$ (règle de Hund non respectée), $\mathbf{[VCl_4]^-}$: l'ion V^{3+} (d^2) et $\mathbf{[CoCl_4]^{2-}}$: l'ion Co^{2+} (d^7).

Solutions: Pour une configuration générale $(t2g)^x(eg)^y$: ESCC = x(-2/5 Δ_o) + y (3/5 Δ_o)

- **$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$**, l'ion Cr^{3+} est un d^3, les électrons tendent à occuper les niveaux les plus bas en respectant la règle de Hund (le maximum d'électrons non appariés).

ESCC = 3(-2/5 Δo) = -6/5 Δo = -1.2 Δo

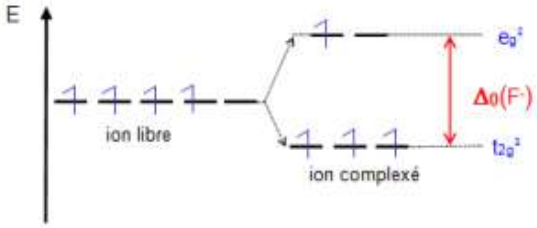


- **$[MnF_6]^{3-}$** : l'ion Mn^{3+} est un d^4, dans ce cas deux possibilités se présentent :
  - ✓ soit l'électron occupe le niveau d'énergie élevée e_g.
  - ✓ soit l'électron s'apparie avec un électron de l'une des orbitales t_{2g}.

Configuration 1 : $[MnF_6]^{3-}$: sous l'effet du champ octaédrique faible des ligands F^-, une levée de dégénérescence des niveaux est observée et le remplissage électronique se fait en respectant la règle de Hund.

ESCC = 3(-2/5 Δo) + 1(3/5 Δo) = -3/5 Δo = -0.6 Δo

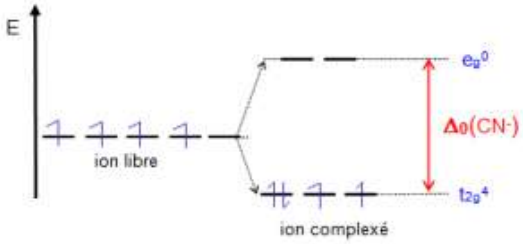
Neff = 4.95 soit 4 électrons célibataires



Configuration 2 : $[Mn(CN)_6]^{3-}$: sous l'effet du champ octaédrique fort des ligands CN^-, la règle de Hund n'est plus suivie et les électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} avant de remplir les orbitales eg.

ESCC = 4(-2/5 Δo) + 1P = -8/5 Δo + P = -1.6 Δo + P

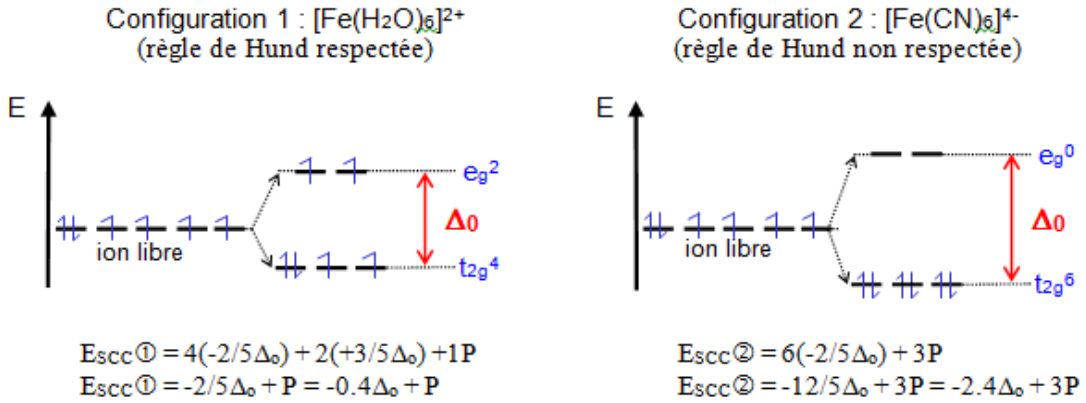
Neff = 2.92 soit 2 électrons célibataires



Il faut noter que ce mode de remplissage est observé quand l'énergie nécessaire pour apparier 2 électrons (P) dans une orbitale est inférieure à Δo. Il y a alors modification des propriétés magnétiques.

Et la configuration adoptée par le complexe est celle qui possède l'énergie la plus basse, cela dépendra des importances relatives de Δ_o et P.

- Dans les deux complexes du fer, l'ion Fe^{2+} est un d^6, et on a les deux configurations suivantes :



$E_{SCC}① = 4(-2/5\Delta_o) + 2(+3/5\Delta_o) + 1P$
$E_{SCC}① = -2/5\Delta_o + P = -0.4\Delta_o + P$

$E_{SCC}② = 6(-2/5\Delta_o) + 3P$
$E_{SCC}② = -12/5\Delta_o + 3P = -2.4\Delta_o + 3P$

Pour observer la configuration 1, il faut que : ESCC(1) < ESCC(2) c'est à dire :

$$0.4\Delta_o + P < -2.4\Delta_o + 3P \text{ ou encore } \Delta_o < P .$$

- Si $\Delta_o < P$, on observe la configuration 1 et on parle de configuration spin élevé et champ faible.

- Si $\Delta_o > P$, on observe la configuration 2 et on parle de configuration spin faible et champ fort.

Pour $Fe^{2+} \rightarrow P = 19200\ cm^{-1}$ *et* $\Delta o = 33800\ cm^{-1}$ *pour* $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

On a $\mathbf{\Delta o > P} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$: complexe à champ fort

Pour $Fe^{2+} \rightarrow P = 19200\ cm^{-1}$ *et* $\Delta o = 10400\ cm^{-1}$ *pour* $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

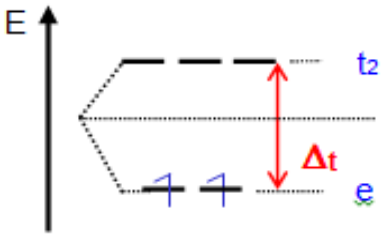
On a $\mathbf{\Delta o < P} \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+}$: complexe à champ faible

$\Longrightarrow$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ aura la configuration $(t2g)^6(eg)^0$, il ne possède pas donc d'électron célibataire et est diamagnétique. ; alors que, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ aura la configuration $(t2g)^4(eg)^2$ et il possède 4 électrons célibataires et est paramagnétique.

- **$[VCl_4]^-$** dont l'ion V^{3+} est un d^2, les électrons tendent à occuper les niveaux les plus bas en respectant la règle de Hund en symétrie tétraédrique et la configuration sera alors $(e)^2(t2)^0$.
  Pour une configuration générale $(e)^x(t2)^y$: ESCC = x (-3/5 Δt) + y (2/5 Δt)

ESCC = 2(-3/5 Δt) - 0 = -6/5 Δt

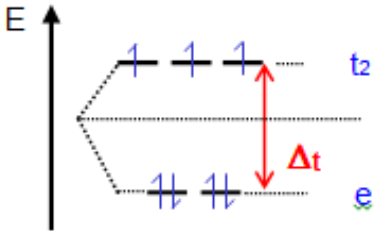
Avec deux électrons célibataires



- **$[CoCl_4]^{2-}$** : l'ion Co^{2+} est un d^7 et les ligands chlorures sont à champ faible, donc le remplissage suit la règle de Hund.

ESCC = 4(-3/5 Δt) + 3(2/5 Δt) = -6/5 Δt

Avec trois électrons célibataires



III-6- Stabilité des spinelles

Le concept de stabilisation énergétique permet d'expliquer la formation de certains types de structure : comme les spinelles. Ce sont des composés de formule AB_2O_4 : A est un métal de transition divalent et B un métal de transition trivalent.

Dans cette structure, les anions oxyde O^{2-} forment un réseau CFC et les ions métalliques se répartissent entre les sites tétraédriques (T) et octaédriques (O). Il y a deux types de structures possibles :

- ✓ Le spinelle directe de formule brute **$A[B_2]O_4$**: Les ions A occupent un huitième des sites tétraédriques et les ions B la moitié des sites octaédriques.
- ✓ Le spinelle inverse formule brute **$B[AB]O_4$**: les ions B occupent un huitième des sites tétraédriques et un quart des sites tétraédriques, les ions A occupent un quart des sites octaédriques.

Il faut noter au passage que plusieurs facteurs influent sur le type et la structure du spinelle, qui peut être normal ou inverse à savoir : *le rayon ionique, l'énergie réticulaire et l'énergie de stabilisation*

L'oxyde Mn_3O_4 a une structure du type spinelle normal, par contre l'oxyde Fe_3O_4 a une structure du type spinelle inverse.

Les ions O^{2-} forment un champ faible. Pour procéder à un calcul de l'ESCC, il faut écrire la formule brute de chaque spinelle (soit direct ou inverse) puis estimer l'énergie de chaque cation dans son site (octaédrique ou tétraédrique) et on a donc les paramètres suivants :

ions	Sites	ESCC
Fe^{2+}	octaédrique tétraédrique -3/5Δ_t	-2 /5Δ_O = -12/45Δ_O
Fe^{3+}	octaédrique tétraédrique	0Δ_O 0Δ_O

- ✓ Pour le spinelle **directe**, on a donc : ESCC = -12 /45Δ_O + 2 x 0xΔ_O = -12/45Δ_O
- ✓ Pour le spinelle **inverse**, on a : ESCC = 0xΔ_O -2/5Δ_O + 0xΔ_O = -2/5Δ_O

On prévoit grâce à la théorie du champ cristallin une structure spinelle inverse pour la magnétite, c'est bien cette structure qui est observée expérimentalement.

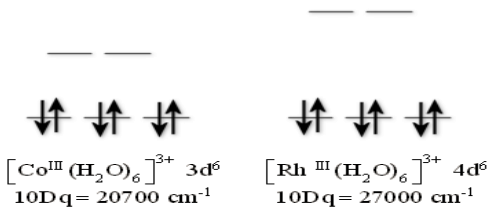
III- 7- Facteurs gouvernant la valeur de l'énergie du champ cristallin

Quatre facteurs principaux gouvernent la valeur de l'énergie du champ cristallin : la nature de l'ion de transition, son degré d'oxydation, la symétrie de l'environnement et la nature des coordinats.

a- la nature de l'ion de transition :

Le rôle de ce facteur sur la valeur de 10 Dq peut être lié à l'accroissement de l'extension des orbitales *d* lorsque l'on passe de la 1ère série (3d) à la 2ième (4d) et à la 3ième (5d) des éléments de transition.

Cette extension des orbitales *d* conduit à rapprocher les zones de l'espace pouvant être occupées par l'électron des coordinats donc à augmenter la répulsion électrostatique « électron-coordinat ». Il en découle que si on passe d'un élément de la 1ère série à la 3ème série des métaux de transition (3d $\rightarrow$ 4d $\rightarrow$ 5d), l'énergie du champ cristallin (10 Dq) augmente. Exemple pour $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ et $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$



b- Le degré d'oxydation n+ de l'élément de transition

Accroître le degré d'oxydation formel d'un élément de transition revient à diminuer le nombre d'électrons *s* et *d*. Il s'ensuit que, le nombre de protons demeurant constant, l'attraction électrostatique « noyau-électrons » devient plus forte et que la distance moyenne « électron-noyau » est plus courte. La taille de l'ion de transition diminue.

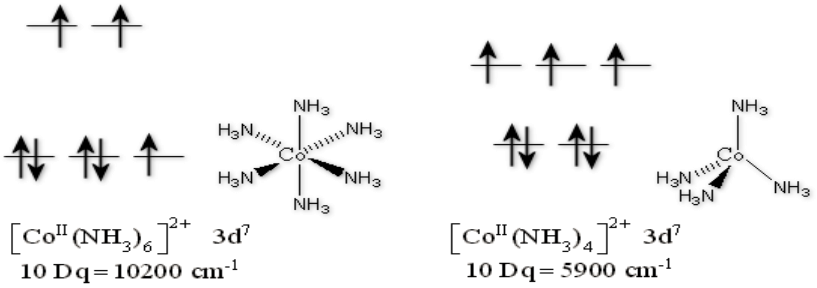
La distance «ion de transition-coordinat» diminuant, les forces de répulsion électrostatique augmentent. Par conséquent, l'énergie du champ cristallin augmente.

$$\text{Si } n^+ \nearrow \qquad 10\,Dq \nearrow$$

c- La symétrie de l'environnement de coordinats autour de l'ion métal de transition

La symétrie de l'environnement de coordinats joue un rôle important sur la valeur de l'énergie du champ cristallin.et si les autres facteurs étant identiques, l'énergie du champ cristallin d'un élément de transition en symétrie octaédrique est plus importante que celle du même élément en symétrie tétraédrique.

$$10\,Dq_{(tetra)} \approx \frac{4}{9} 10\,Dq_{(octa)}$$



d- La nature des coordinats

Le dernier facteur qui a une influence sur l'énergie du champ cristallin est la nature des coordinats. L'influence de ce facteur sur la valeur de 10 Dq a été évaluée par des mesures spectroscopiques.

L'expérience conduit, pour des complexes ne différant que par la nature de leur ligand, à classer ces derniers suivant leur aptitude à augmenter l'écart énergétique 10 Dq. La valeur de 10 Dq croît selon la série suivante :

$$Cl^- \quad H_2O \quad NH_3 \quad CO, CN^- \xrightarrow[10\,Dq \nearrow]{}$$

Cette série s'appelle *série spectrochimique des ligands* car elle est en rapport avec la couleur des complexes.

<u>De façon générale</u>, le classement général des ligands selon leur force (classement par force croissante) est :

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < NH_3$ < py ~ en ~ bipy ~ phen < $NO_2^- < CH_3^- < CN^- < CO$

Il faut remarquer que Δ est faible pour les ligands donneurs π (F^-, O^{2-}...), élevé pour les ligands accepteurs π (CO, CN-).

Pour un même ligand, on constate que la force du champ cristallin dépend aussi du cation :

- ✓ elle augmente avec la charge du cation
- ✓ pour un degré d'oxydation donné, elle augmente avec la période (5d > 4d > 3d)

On peut donc construire également une *série spectrochimique des cations* dont le classement est :

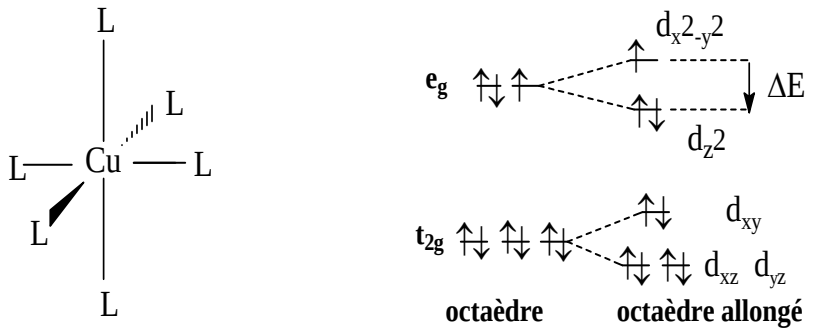
MnII < NiII < CoII< FeIII < CrIII < VIII < CoIII < RhIII < RuIII < PdIV < ReIV < PtIV.

Ainsi, le passage d'une configuration spin élevé à spin faible sera facile dans un complexe engageant un cation situé à gauche de la série précédente et un anion (ou molécule) situé à droite de la série des ligands.

IV- Effet Jahn-Teller

Jahn et Teller en 1937 ont théoriquement prévu, que pour certaines configurations électroniques, l'octaèdre n'est pas la géométrie la plus stable, si une distorsion peut amener un gain énergétique. Si c'est le cas, la symétrie des complexes octaédriques va s'abaisser suivant l'axe z et on observe une levée de dégénérescence. Prenons comme exemple typique le cas du complexe de cuivre Cu(II). Il a neuf électrons dans sa sous-couche d et la configuration électronique est $(t_{2g})^6(e_g)^3$.

Si l'octaèdre est régulier, les orbitales e_g sont dégénérées. Dans le complexe cuivrique d'après le théorème de Jahn-Teller l'octaèdre va se déformer et on a une levée de dégénérescence et formation d'une configuration plus stable (voir schéma ci-dessous). Le plus souvent on observe un allongement des liaisons axiales Cu-L. Le gain énergétique ΔE est obtenu par abaissement de la symétrie (d'une symétrie octaédrique vers une symétrie quadratique, pyramide à base carrée).



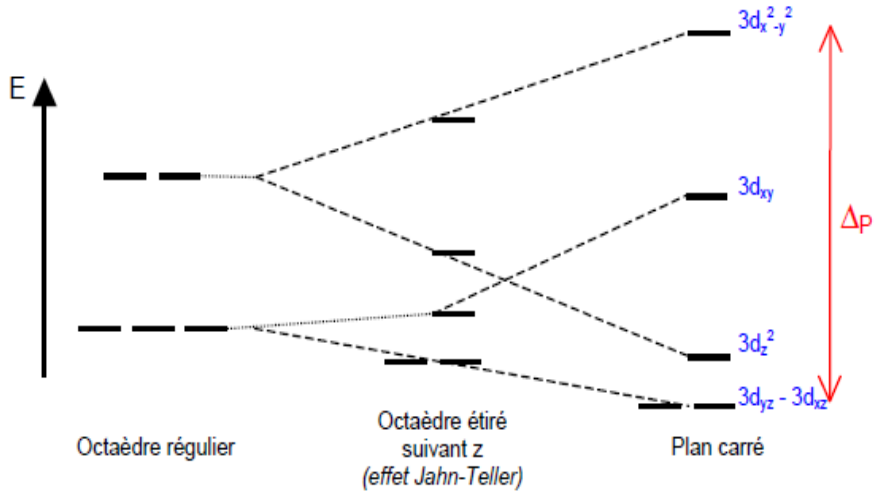
En dehors de la configuration d^9, l'effet Jahn-Teller est présent aussi pour les configurations d^4 (spin élevé) et d^7 (spin bas) dans la symétrie O_h (un électron dans l'orbital e_g).

Dans le cas de la géométrie tétraédrique les distorsions sont prévisibles pour les configurations d^3, d^4, d^8 et d^9 mais elles seront plus faibles et se manifestent surtout par la déformation angulaire du tétraèdre.

V- **Champ cristallin plan-carré**

La configuration plan-carré est rencontrée essentiellement pour les éléments d8 (Ni^{2+},Pd^{2+},Pt^{2+}). Elle est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant à l'infini les ligands placés selon l'axe Oz. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant x et y se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon z se trouvent stabilisées. Le

passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré passe par la déformation de l'octaèdre (**effet Jahn-Teller** : rencontré pour les ions d^9 (Cu^{2+}) et d^4 (Cr^{2+} ou Mn^{3+})) et provoque une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d, conduisant à quatre niveaux d'énergie, comme le montre le schéma ci-dessous.



VI- Configuration électronique des ions de transition

VI-1- Décompte des électrons et règle des dix-huit électrons

L'analyse de la structure électronique des complexes des métaux de transition consiste à compter le nombre d'électrons total autour du métal puis à les répartir de façon formelle entre le centre métallique et les ligands. Soit un complexe de formule générale $[ML_lX_x]^q$, dans lesquels le métal M est lié à l ligands L et x ligands X et dont la charge est égale à q.

Chaque ligand L apporte deux électrons dans l'environnement du métal et chaque ligand X un électron. Le nombre total d'électrons apportés par les ligands est donc égal à $2l+x$. Pour le métal de transition, seuls les électrons de valence sont pris en compte, et en tenant compte de la charge globale q du complexe, le nombre total d'électrons, Nt, est égal à :

$$Nt = m + 2l + x - q$$

Par analogie à la règle de l'octet, on peut considérer qu'un métal de transition cherche à s'entourer d'un nombre d'électrons total égale à celui du gaz rare qui le suit : on obtient donc la règle de 18 électrons. Exemples :

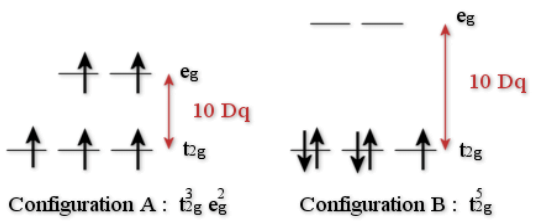
Complexe	m	2ℓ	x	q	N_t
$[Fe(CO)_5]$	8	10	0	0	18
$[Ir(CO)(Cl)(PPh_3)_2]$	9	6	1	0	16
$[Mn(CO)_6]^+$	7	12	0	+1	18
$[Ni(CN)_5]^{3-}$	10	0	5	−3	18
$[Zn(Cl)_4]^{2-}$	12	0	4	−2	18
$[V(Cl)_4]$	5	0	4	0	9
$[Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_6)]$	6	12	0	0	18
$[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$	8	8	2	0	18
$[Cu(\eta^5\text{-}C_5H_5)(PMe_3)]$	11	6	1	0	18
$[Zr(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CH_3)]^+$	4	8	3	+1	14
$[Ti(PR_3)_2(Cl)_3(CH_3)]$	4	4	4	0	12
$[W(PR_3)_2(CO)_3(\eta^2\text{-}H_2)]$	6	12	0	0	18
$[Ir(PR_3)_2(Cl)(H)_2]$	9	4	3	0	16
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	10	12	0	+2	20

VI-2- Configurations électroniques champ faible et champ fort

Selon la valeur de l'énergie du champ cristallin (10 Dq), un ion métallique en symétrie octaédrique peut adopter deux configurations électroniques différentes respectant l'une et l'autre les considérations suivantes :

- Soit les électrons peuvent peupler l'ensemble des orbitales t_{2g} et e_g. Dans ce cas la règle de Hund est respectée.
- Soit la valeur de 10 Dq est très élevée et uniquement les orbitales de type t_{2g} pourront être peuplées. Dans ce cas, les électrons doivent s'apparier dans une même orbitale. Un électron doit entrer dans une orbitale avec un spin antiparallèle à celui de l'électron déjà présent.

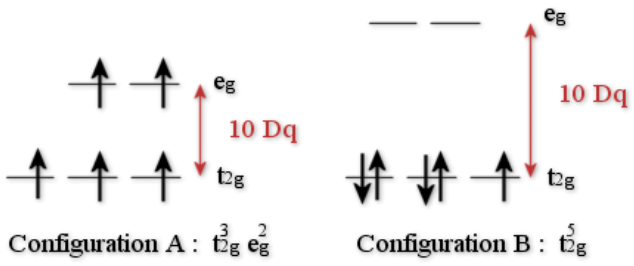
Ainsi, deux répartitions des électrons dans les orbitales *d* peuvent être envisagées, soit l'exemple de l'ion Mn(II) d^5 avec deux configurations électroniques différentes :



Ainsi, deux configurations électroniques sont possibles : configuration champ faible (A) ou configuration champ fort (B). Et afin d'évaluer la configuration électronique la plus adéquate autour de l'ion central, il est nécessaire de comparer 10 Dq à une énergie de référence constante.

Comparaison de l'énergie d'appariement des électrons et de l'énergie du champ cristallin :

La différence entre les configurations champ fort et champ faible est le nombre d'électrons non appariés. Il faut noter que l'énergie d'appariement est considérée seulement dans le champ octaédrique.



Pour la configuration **A**, tous les électrons sont non appariés alors que pour celle de **B**, seul 1 électron est non apparié. Il apparaît donc deux caractéristiques importantes :

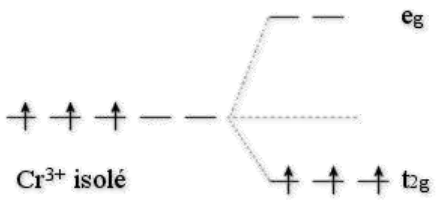
- La valeur du nombre quantique de spin total S ($S=\Sigma s$ avec $s=\pm 1/2$) peut caractériser une configuration électronique, l'énergie d'appariement des électrons peut constituer une énergie de référence dans la mesure où le passage de A à B.

- L'énergie de référence est donc l'énergie d'appariement des électrons, notée P.

Ainsi, si 10Dq < P, il sera plus facile de peupler les orbitales de plus haute énergie (e_g dans un environnement octaédrique) que d'apparier les électrons dans celles de plus basse énergie (ex : t_{2g}). La configuration la plus stable sera A, et sera nommée configuration ***champ faible ou haut spin*** (HS).

En revanche, si 10Dq > P, c'est l'appariement qui sera favorisé et la configuration la plus stable sera alors B, et sera nommée configuration ***champ fort ou bas spin*** (BS).

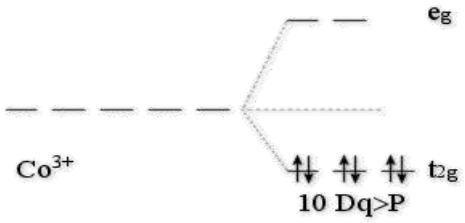
Exemples : **l'ion Cr^{3+}**

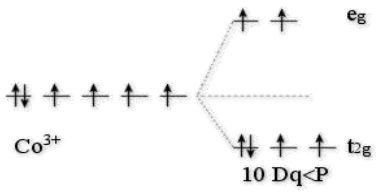


ESCC= -4Dq x3

Donc Cr^{3+} est plus stable en symétrie octaédrique d'une quantité de -12Dq par rapport à la symétrie sphérique.

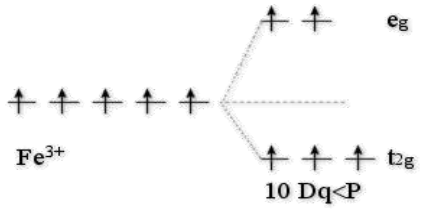
L'ion Co^{3+} dans ses deux configurations possibles :





Haut spin de Co^{3+} : ESCC= -4Dq + P et bas spin de Co^{3+} : ESCC= -24Dq + 3P

L'ion Fe^{3+}



Cas de l'ion Fe^{3+} : ESCC= 0Dq

Ainsi les complexes dans lesquels les électrons *d* du métal s'apparient plutôt que de lutter contre le champ électrique fort des ligands, sont appelés complexes à champ fort. En revanche, les complexes dans lesquels les électrons peuvent plus facilement vaincre 10 Dq, sont appelés complexes à champ faible. Les deux types de complexes sont courants pour les éléments de transition ayant des électrons de valence 3d.

Remarque : Presque tous les complexes des éléments ayant des orbitales 4d *et 5d sont des complexes à champ fort.*

VI-3- Changements de configuration électronique

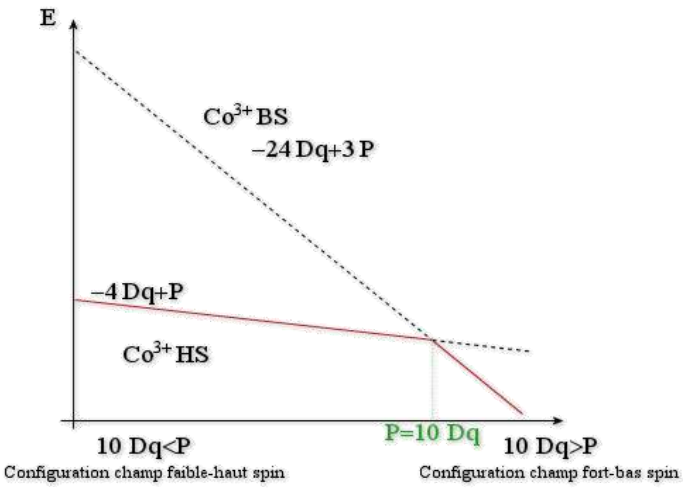
Quand la différence entre 10 Dq et P est faible (de l'ordre de l'énergie thermique kT), il est possible que les états bas spin et haut spin coexistent, en équilibre l'un avec l'autre. On a ainsi trois situations possibles.

Soit l'exemple de l'ion Co^{3+} (configuration d^6) :

a- Quand 10Dq <P, l'ion est dans la configuration « champ faible-haut spin ».

b- Quand 10Dq >P, l'ion est dans configuration « champ fort-bas spin ».

c- S'ajoute une situation intermédiaire : Quand 10Dq - P ≈ KT, les deux états de spin peuvent être présents et leur proportion dépend de la température.



L'état fondamental de l'ion Co^{3+} est représenté en rouge.

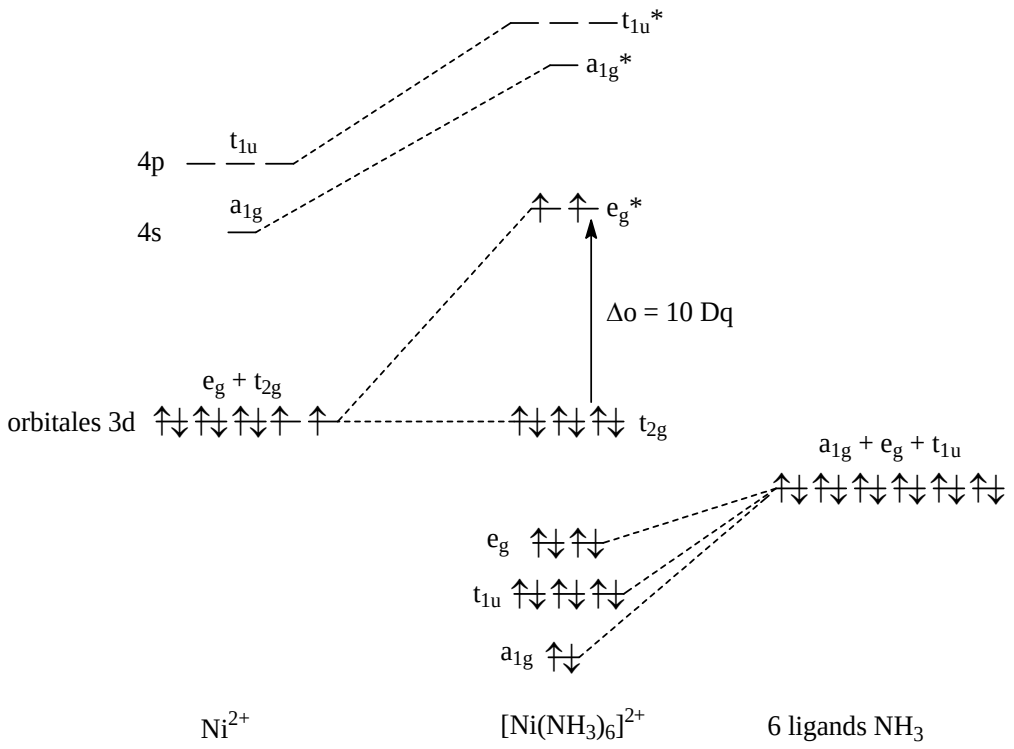
VII- Modèle des orbitales moléculaires dans les complexes

Un modèle de liaisons plus élaboré que le modèle du champ électrostatique des ligands est le **modèle des orbitales moléculaires**. Ce modèle suppose la formation des orbitales moléculaires du complexe par recouvrement des orbitales atomique de l'atome central avec les orbitales des ligands (atomiques ou moléculaires). Les nouvelles orbitales moléculaires (OM) perdent leur identité purement atomique et sont multicentrées (délocalisées). La formation d'une orbitale moléculaire est conditionnée par des symétries identiques et des niveaux énergétiques proches des orbitales atomiques.

Soit le complexe $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, la formation des orbitales moléculaires fait intervenir les orbitales de valence de l'atome central : deux orbitales 3d (d_x2-$_y2$, d_z2 : symétrie e_g), une orbitale 4s (symétrie a_{1g}) et trois orbitales 4p (symétrie t_{1u}), c-à-d au total 6 orbitales atomiques de l'atome central. Les orbitales appropriées des ligands (symétrie identique) sont les orbitales atomiques des paires électroniques libres des ligands NH_3 ; il y a donc au total six orbitales des ligands de symétries a_{1g}, t_{1u} et e_g. Par recouvrement des 6 orbitales atomiques du métal aves les 6 orbitales des ligands, on a au total 12 orbitales moléculaires (6 liantes et 6 antiliantes). Les orbitales liantes sont occupées par les 12 électrons provenant des six ligands NH_3.

Les orbitales atomiques d restantes sont les orbitales t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}). Elles ne peuvent pas être utilisées dans la construction des orbitales moléculaires de ce complexe, car leurs lobes sont orientés entre les ligands (symétrie non appropriée pour la formation des liaisons du type σ). Elles forment donc des orbitales non liantes occupées par les trois électrons de l'atome central Cr^{3+}. Comme on peut voir sur le schéma ci-dessous, l'écart énergétique Δ_o se situe entre les orbitales non

liantes t_{2g} et les orbitales antiliantes e_g*. Ce résultat montre que le modèle des orbitales moléculaires a incorporé les résultats du modèle du champ électrostatique.



En réalité, les orbitales t_{2g} ont une symétrie appropriée pour la formation de liaisons du type avec les orbitales correspondantes des ligands. Il y a deux possibilités :

1. Les ligands ont des orbitales de symétrie t_{2g} vacantes qui peuvent se combiner avec les orbitales d de l'atome central pour former des orbitales moléculaires liantes t_{2g} et antiliantes t_{2g}*. Dans ce cas-là les orbitales moléculaires liantes t_{2g} sont occupées par les électrons de l'atome central et leur niveau énergétique va baisser ; l'écart énergétique Δ_o va donc augmenter (déplacement de la densité électronique du métal vers les ligands). Les ligands de ce type sont appelés ligands π-accepteurs ; ce sont des ligands à champ fort et la plupart des complexes sont diamagnétiques et font partie de la chimie organométallique.

2. Les ligands ont des orbitales de symétrie t_{2g} occupées et le recouvrement avec les orbitales d de l'atome central forment à nouveau des orbitales moléculaires liantes t_{2g} et antiliantes t_{2g}*. Mais dans ce cas-là les orbitales moléculaires liantes t_{2g} sont occupées par les électrons provenant des ligands ; par contre les électrons d de l'atome métallique occupent l'orbitale antiliante t_{2g}*, ce qui a pour conséquence une diminution de l'écart énergétique Δ_o avec les orbitales antiliantes e_g* (déplacement de la densité électronique des ligands au métal). Les ligands de ce type sont appelés ligands π donneurs ; ce sont des ligands à champ faible possédant des paires libres non utilisées pour la liaison de coordination de type σ (OH^-, F^-, Cl^-, HS^-, O^{2-},….).

Exercice 1

1- Déterminer le nombre de coordination, le degré d'oxydation et la configuration électronique des ions métalliques dans les ions complexes suivants. Préciser leur configuration haut spin/bas spin et calculer leur ESCC:

a) $[Fe(CN)_6]^{4-}$, b) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, c) $[PtCl_6]^{4-}$, d) $[CoCl_4]^{2-}$ et e) $[Ni(CO)_4]$

2- Les spinelles sont des cristaux ioniques de formule AB_2O_4. Donner leurs caractéristiques structurales.

En utilisant les ESCC, montrer que Mn_3O_4 soit un spinelle direct alors que Fe_3O_4 est un spinelle inverse.

Exercice 2

1- $[CrF_6]^{3-}$ a une géométrie proche de l'octaèdre parfait avec des liaisons Cr-F de 1.9 Å. $[MnF_6]^{3-}$ a également une géométrie octaédrique mais déformée avec quatre liaisons Mn-F à 1.91 Å, et deux à 2.09 Å. Expliquer cette différence de structure.

Exercice 3

On considère le complexe ocaédrique $[CoCl_6]^{3-}$

1- Sachant que Cl^- est un ligand à champ faible, donner la structure électronique du complexe en représentant le diagramme d'énergie des orbitales d selon le modèle du champ cristallin. Ce complexe est-il paramagnétique ou diamagnétique ?

2- L'addition d'éthylènediamine (**en**) ($H_2NCH_2CH_2NH_2$) à une solution aqueuse de $[CoCl_6]^{3-}$ (de couleur rose), conduit à la formation de l'ion complexe $[CoCl_2(en)_2]^+$. Sachant que **en** est un ligand à champ fort, donner la structure électronique du complexe ainsi obtenu en représentant le diagramme d'énergie des orbitales d selon le modèle du champ cristallin.

Exercice 4

On considère les complexes de coordination suivants :

a : $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ **b** : $[Ni(CN)_6]^{4-}$ **c** : $[MnCl_4(H_2O)_2]^{2-}$ **d** : $[MnCl(CN)_4(H_2O)]^{2-}$

1- Quel est le degré d'oxydation du métal dans chaque complexe ?

2- Pour les 4 complexes représenter le diagramme de répartition des électrons d selon le modèle du champ cristallin sachant que Cl^- et H_2O sont de ligands à champ faible et CN^- un ligand à champ fort. En déduire le nombre d'électrons non appariés de chaque complexe.

Exercice 5

Construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (**O.M.**) pour le cation $[Ti(H_20)_6]^{3+}$

1- Préciser pour le métal et les ligands : le nombre d'OA et leurs symétries dans une symétrie octaédrique.

2- Dresser donc le diagramme d'énergie des OM, en occupant convenablement les OM avec les électrons.

3- Pour le cation $[Ti(H_20)_6]^{3+}$ le passage de l'unique électron d de t2g en eg s'effectue par absorption d'un photon $\lambda = 493$ nm. Calculer dans ce cas ΔE en eV, cm^{-1} et kJ/mol.

4- Construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (**O.M.**) pour le complexe tétraédrique $[FeCl_4]^{2-}$ en suivant les étapes citées précédemment.

<u>Exercice 6</u>

Le spectre visible du complexe $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ présente une seule bande large et asymétrique à $10500cm^{-1}$.

1- Expliquer pourquoi on n'observe qu'une bande dans ce spectre.

2- Trouver la valeur de Δ_O ainsi que l'énergie de stabilisation du champ cristallin qui interviennent dans l'ion complexe $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

3- Expliquer l'asymétrie de la bande d'absorption du spectre visible de $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

4- Expliquer pourquoi le complexe $[FeF_6]^{3-}$ est incolore alors que son homologue en cobalt, en l'occurrence $[CoF_6]^{3-}$ est coloré et possède une seule bande dans le visible.

Chapitre IV: Propriétés des composés de coordination

I- Introduction

Les complexes de métaux de transition (composés de coordination), avec leurs sous niveaux nd incomplets, possèdent des propriétés physiques très particulières notamment : ce sont les propriétés optiques et magnétiques (dia ou paramagnétique), ils dépendent de la nature de la liaison dans le complexe et de l'environnement du métal.

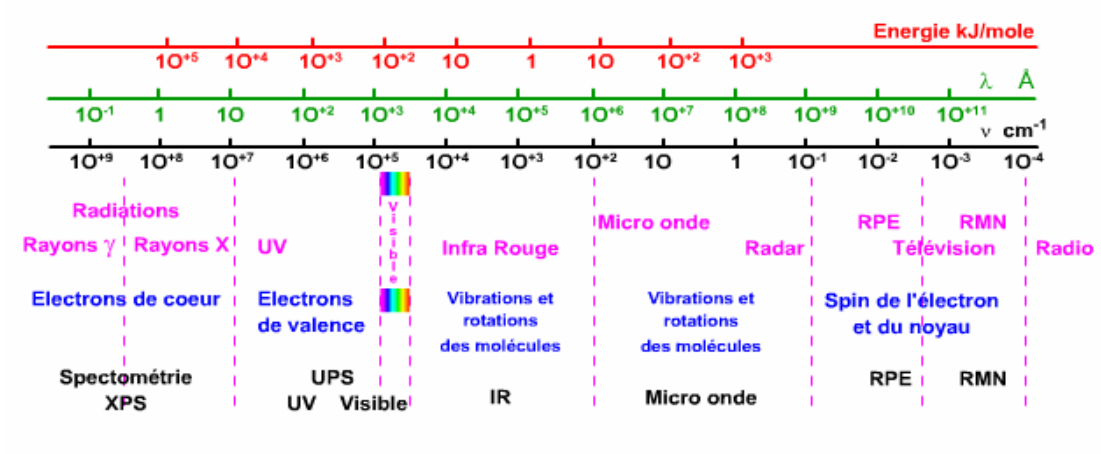
II- Propriétés optiques

La couleur est l'un des éléments les plus attractifs d'un minéral, C'est pourquoi, la couleur est souvent considérée comme étant l'un des critères de reconnaissance des minéraux. Elle prend le plus souvent ses sources dans les interactions entre la lumière (énergie) et les électrons. On peut distinguer :

- les interactions physiques, pour lesquelles la lumière n'est affectée que d'une manière élastique, c'est à dire que sa direction est perturbée mais pas son intensité (comme les phénomènes de réfraction, diffusion ou diffraction).
- des interactions chimiques où les interactions sont inélastiques, pour lesquelles une partie de l'énergie de la lumière est absorbée. Il s'agit ici principalement de phénomènes d'absorption par des éléments de transition, de centres colorés ou par des transferts de charges dans des groupements de plusieurs atomes.

II-1- Rappels

- La Lumière et sa Perception : la lumière blanche du soleil est une superposition continue de faisceaux d'ondes électromagnétiques de différentes longueurs d'ondes auxquelles sont attribuées des couleurs, comme c'est illustré sur le spectre suivant :



Spectre des ondes eléctromagnétiques

- La longueur d'onde λ (ou la fréquence $\nu = c/\lambda$, avec c la vitesse de la lumière) est la caractéristique de l'onde. Nous parlerons également du photon. Selon Einstein et sa théorie onde corpuscule, à chaque onde lumineuse est associé un photon dont l'énergie est :

$$E = h\,\nu = h\,c/\lambda \quad \text{où h est la constante de Planck.}$$

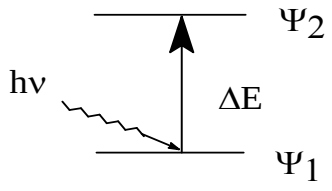
- L'œil humain est capable de voir des ondes lumineuses dont la longueur d'onde est comprise entre 350 nm (violet) et 650 nm (rouge), en passant par le bleu, le vert, le jaune et l'orange.

- Lorsque la lumière du soleil frappe un objet, une partie de cette lumière (certaines fréquences ou longueur d'ondes) est absorbée ou transmise, et les autres ondes lumineuses sont réémises. Ce sont ces ondes réémises que notre œil perçoit et qui nous informe sur la couleur de l'objet.

Il faut donc bien comprendre que la perception de la couleur s'effectue par soustraction des couleurs absorbées de la lumière incidente et que *notre œil perçoit les ondes complémentaires aux ondes absorbées ou transmises.*

II-2- L'absorption des composés de coordination

Les métaux de transition peuvent absorber les ondes électromagnétiques dans le domaine visible (400–800 nm) et passer d'un *état fondamental* à *un état excité*. La différence entre les deux niveaux énergétiques correspond à l'absorption d'un photon. Si le composé absorbe à une certaine longueur d'onde, la couleur perçue sera donc complémentaire du domaine absorbé. On parle de **transition électronique,** elle peut être schématisée comme suit :



tel que : $h\upsilon = \Delta E = \Psi_2 - \Psi_1$

La lumière absorbée s'étend de l'ultraviolet au proche infrarouge et sert de façon générale à exciter les électrons de valence et l'absorption sera causée par :

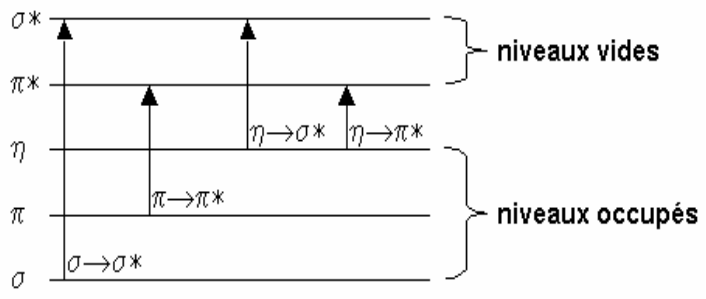
- ✓ Les ligands (souvent UV)
- ✓ Les contre-ions (UV, Vis)
- ✓ Des transferts de charges (UV, Vis)
- ✓ Des transitions d-d (UV, Vis, IR-P)

190-400 nm : proche UV
400-700 nm : Visible
700-1100 nm : très proche IR

II-3- Types de transitions

II-3-1- Transition dans les molécules

En général, l'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores (C=O, C=C, ...), et la longueur d'onde d'absorption dépend fortement de la nature des orbitales mises en jeu. Ces transitions sont représentées sur le schéma suivant :



Les transitions n → σ* et n →π* présentent une intensité relativement faible car elles sont en partie interdites, alors que les bandes correspondant aux transitions π → π* sont relativement intenses. Elles sont généralement localisées dans l'UV.

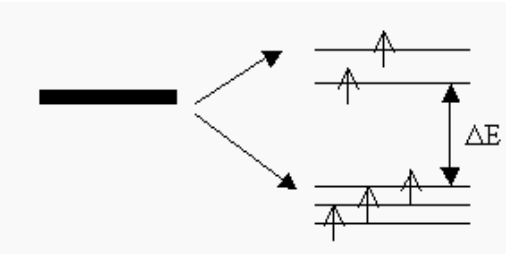
II-3-2-Transitions dans les complexes

Les transitions électroniques dans un complexe renfermant un ligand saturé ou insaturé peuvent être entre orbitales atomiques d du même métal ou entre ligand et métal et inversement :

a- Transitions d-d :

Elles sont localisées essentiellement sur le métal ***(orbitales d)*** et donnent souvent lieu à des bandes de faible intensité en raison des règles de sélection. Elles se situent dans le visible ou le proche-IR (12000-28000 cm^{-1}).

Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique). La différence d'énergie ΔE entre les orbitales d dépende du métal, de son degré d'oxydation et de la géométrie, comme le montre le schéma ci-dessous.



-$Cr(Cl)_6^{3-}$	736nm
-$Cr(H_2O)_6^{3+}$	573nm
-$Cr(NH_3)_6^{3+}$	462nm
-$Cr(en)_6^{3+}$	456nm
-$Cr(CN)_6^{3-}$	380nm

Il est donc possible d'expliquer l'origine de la couleur des complexes des éléments sur la base du dédoublement des orbitales d. Si on considère l'absorption d'un photon suite à une transition

d'un électron entre deux orbitales atomiques d (pour une symétrie donnée). Il faut pouvoir déterminer les orbitales atomiques correspondant à cette transition, et puisque il ya dégénérescence cela signifie qu'il existe un certain nombre de niveaux possibles et on parle d'état énergétique ou terme spectroscopique.

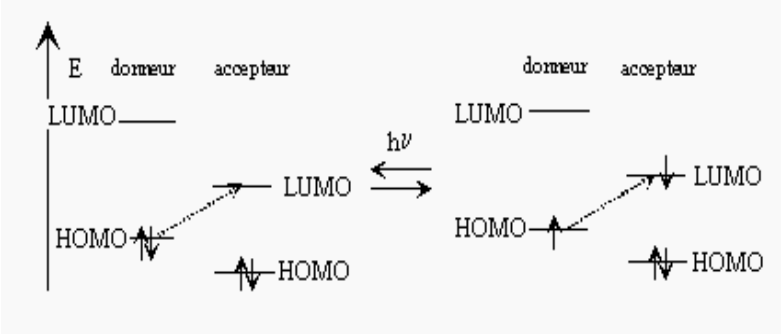
La configuration d^1 (ou d^9) est la plus simple à étudier car on observe une seule bande d'absorption dans le spectre visible ; c'est le cas de Ti^{3+} et de Cu^{2+}. Dans le cas des configurations électroniques avec plusieurs électrons **d,** on observe une ou trois bandes d'absorption.

Très important : Pour expliquer correctement les spectres observés il est nécessaire d'utiliser le concept des termes spectroscopiques.

b- Transitions avec un transfert électronique (ou avec transfert de charge)

Ce transfert s'effectue du métal vers les ligands (M→ L) ou inversement (L→M). Les bandes correspondantes sont souvent fortes et sont localisées dans l'UV ou le visible.

Dans ce cas, l'électron (les électrons) est parfois plus délocalisé, non plus autour d'un seul atome, mais au sein d'un groupement d'atomes (ou molécules). Le transfert de cet électron s'effectue alors dans les orbitales moléculaires de ce groupement, par un mécanisme donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène se fait par un passage d'un électron appartenant à une orbitale liante (*HOMO*) du donneur (le nucléophile) vers une orbitale vacante (*LUMO*) de l'accepteur (l'électrophile), *d'un niveau d'énergie proche*.



Ces transferts de charge absorbent généralement des énergies importantes dans l'ultraviolet ou le bleu, et les couleurs sont généralement chaudes.

<u>Exemple</u> : la **coloration très intense** de certains composés de métaux de transition comme : les anions permanganate MnO_4^- (violet), chromate CrO_4^{2-} (jaune) ou dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ (orange).

Dans ces anions, les atomes centraux correspondent à une configuration électronique d^0, il n'y a donc pas de possibilité de transitions d-d. La couleur de ces anions est due à des transitions électroniques appelées **transfert de charge** du métal au ligand (M→L) ou de ligand au métal (L→M). Dans ce cas les règles de sélection sont satisfaites, les transitions sont permises et les

intensités sont importantes. Dans l'anion permanganate la couleur violette est due au transfert de charge des ligands oxo au cation manganèse (L → M, plus précisément $\pi_n \rightarrow \pi^*$). C'est aussi le cas des anions contenant Cr(VI) de couleur jaune ou orange.

II-3-3-Rappels sur les termes spectroscopiques

Pour étudier convenablement les échanges d'énergie (lorsqu'un atome passe d'une configuration à une autre) pour un atome polyélectronique, on utilise la notion d'état spectroscopique ou terme spectroscopique d'un atome : ils résultent d'un couplage spin-orbite *L/S (ou Russell Saunders*).

Chaque configuration est représentée par un symbole indiquant le nom de l'état L, calculé à partir des nombres quantiques magnétiques ($L = \sum m_l$) et la multiplicité de spin (2S+1) avec $S = \sum m_s$ ($m_s = \pm 1/2$) et est notée de la manière suivante :

$^{(2S+1)}\Gamma$, tel que : Γ = S, P, D, F… ; si L = 0, 1, 2, 3...

Pour un métal de transition de configuration d^n. Les n électrons sont caractérisés par l'une des (2l+1), soit 5, fonctions angulaires et par l'une des deux fonctions de spin, ms = +½ ou –½. Il y a donc plusieurs manières d'écrire le détail de la configuration: c'est la dégénérescence d'une configuration, elle est très exactement donnée par l'expression suivante :

$$\frac{(4l+2)!}{N!\,(4l+2-N)!}$$

($4l$ + 2) = nombre maximal d'électrons dans la sous-couche et N est le nombre d'électrons

Exemple : Pour FeIII, l = 2 et N = 5, il y a 252 manières d'écrire la répartition des cinq électrons dans les cinq orbitales d. On dit que la configuration est 252 fois **dégénérée**.

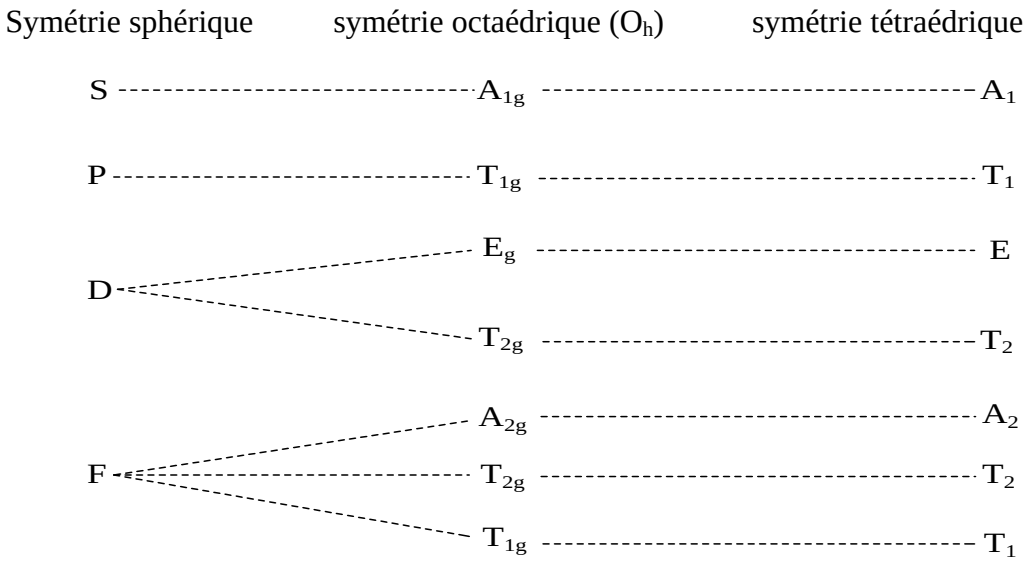
L'ordre des états énergétiques peut être trouvé suivant **les règles de Hund** :

1. l'état fondamental correspond à un état avec la multiplicité maximale, autrement dit, le nombre des électrons célibataires, **n** atteint sa valeur maximale. Le nombre quantique *S* avec *S* = n*(1/2) est la multiplicité de spin, il correspond à la valeur 2*S*+1.
2. pour une multiplicité donnée, l'état fondamental est l'état avec la valeur *L* maximale

En utilisant ces règles on peut trouver le **terme atomique fondamental** pour les configurations électroniques de d^0 jusqu'à d^{10} pour la symétrie sphérique :

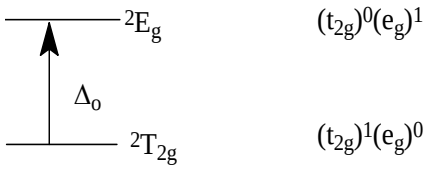
Configuration	*S*	*L*	terme atomique fondamental
d^0, d^{10}	0	0	^1S
d^1, d^9	1/2	2	^2D
d^2, d^8	1	3	^3F
d^3, d^7	3/2	3	^4F
d^4, d^6	2	2	^5D
d^5	5/2	0	^6S

- Mais quand on passe de la symétrie sphérique à la symétrie octaédrique ou tétraédrique on observe une levée de dégénérescence de ces états, comme c'est bien illustré ci-dessous. L'absorption correspond à la différence énergétique entre le niveau fondamental et le(s) niveau(x) plus élevé(s).



<u>Exemple 1</u> : soit le complexe $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$; Ti^{3+} a une configuration d^1

L'état fondamental pour ce cation est un doublet ^2D (symétrie sphérique) et dans un champ octaédrique ce terme est dédoublé en deux termes T_{2g} et E_g. Le terme T_{2g} correspond au niveau fondamental et le terme E_g correspond à un niveau excité. Comme il y a un seul électron dans les orbitales d, ces deux termes sont associés aux configurations électroniques $(t_{2g})^1(e_g)^0$ (configuration de l'état fondamental) et $(t_{2g})^0(e_g)^1$ (configuration de l'état excité) et la transition $\mathbf{^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g}$ due à l'absorption d'un photon est associée au passage d'un électron de l'orbitale t_{2g} à l'orbitale e_g.



La différence énergétique entre l'état fondamental $^2\mathbf{T_{2g}}$ et l'état excité $^2\mathbf{E_g}$ correspond à la différence énergétique entre les orbitales notée Δ_o (ou 10Dq). La couleur de ce complexe est violette et dans le spectre on voit une seule bande d'absorption avec un maximum à 500 nm (voir schéma plus bas). Ce maximum correspond à une différence énergétique 240 kJ.mol^{-1} ou 2,48 eV.

<u>Exemple 2 :</u> Cas d'une configuration d^9 $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

Le cation Cu^{2+}(aq) est un d^9, donc sa configuration est $(t_{2g})^6(e_g)^3$; cette configuration peut être discutée aussi du point de vue complémentaire avec un trou positif dans la sous-couche 3d. Le terme atomique fondamental du cation libre, c'est à dire de symétrie sphérique, est le même que pour le cation Ti^{3+} ; c'est le terme ^2D. Ce terme dans un champ octaédrique est dédoublé, mais l'ordre énergétique des niveaux est inversé ; le terme ^2E_g a une énergie plus basse que le terme $^2T_{2g}$. La transition électronique est notée $\mathbf{^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}}$; elle est associée à la promotion d'un électron de l'orbitale t_{2g} vers l'orbitale e_g : $(t_{2g})^6(e_g)^3 \rightarrow (t_{2g})^5(e_g)^4$. Dans le spectre on observe une seule bande d'absorption vers 700 nm.

Si on ajoute à la solution aqueuse un excès d'ammoniaque, le complexe $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ va se transformer en complexe $[Cu(H_2O)_2\ (NH_3)_4]^{2+}$. La réaction de substitution se manifeste par un *changement de la coloration du bleu clair vers le bleu-violet foncé*. Le maximum de la bande d'absorption se déplace vers 600 nm. La comparaison des deux valeurs de Δ_o montre que $\Delta_o\,(H_2O) < \Delta_o\,(NH_3)$. Cette expérience montre que la nature du ligand conditionne la valeur de Δ_o. En plus, la valeur de Δ_o dépend aussi de la nature du cation métallique, de son nombre d'oxydation et aussi de la position du cation dans la colonne (déjà vu au chapitre 2).

II-4- règles de sélection

Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale occupée et une orbitale moléculaire excitée vacante. Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux. Il y a des **transitions permises** et des **transitions interdites**, donc il est nécessaire de connaître les règles de sélection des transitions électroniques pour les complexes des éléments de transition.

En générale, Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique et aux termes de nombres quantiques correspondent les règles sont les suivants :

- **règle de Laporte :** les transitions entre les niveaux énergétiques provenant de la même sous-couche d (transitions d-d) sont interdites, mais les transitions telles que s-p, p-d ou d-f seraient permises. Plus précisément, cette règle peut être exprimée sous la forme de $\Delta \boldsymbol{l} = \pm \boldsymbol{1}$.

- **règle de spin** : les transitions donnant lieu à un changement de la multiplicité du spin (donc $\Delta S \neq 0$) sont interdites. Autrement dit, pendant la transition le nombre des électrons célibataires ne doit pas changer.

Ecart aux règles de sélection : Ces règles de sélection ne sont pas rigoureusement respectées. En particulier, ce sont généralement des bandes d-d en principe interdites selon la règle de Laporte qui donnent aux complexes leurs couleurs caractéristiques. Les raisons de cette **relaxation des règles de sélection** sont les suivantes :

a- le couplage spin-orbite : il mélange des termes de multiplicité de spin différents de sorte que des transitions interdites de spin peuvent acquérir une certaine activité. Il s'agit d'une levée de l'interdiction de spin. De telles transitions interdites de spin sont d'autant plus activées que le couplage spin-orbite est plus fort. Elles possédent de très faibles intensités comparées aux transitions d-d permises de spin. Ce couplage a surtout pour effet de décomposer les niveaux et son importance est notable pour les ions dont le niveau fondamental ou un niveau excité est de type T.

b- le couplage vibronique : il rend active une transition orbitalement interdite. *C'est le cas d'une molécule avec centre de symétrie.* Par couplage vibronique, il y a disparition temporaire du centre de symétrie par suite des mouvements de vibration.

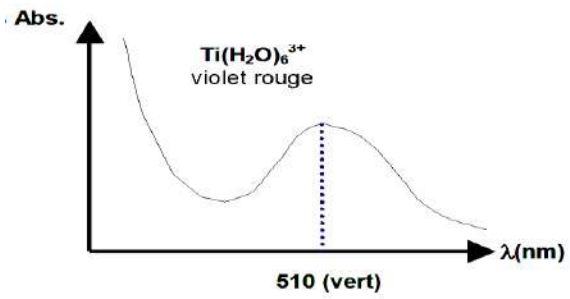
c- l'interaction de configuration : dans le cas de complexes non centrosymétriques, une interaction de configuration a lieu par mélange des orbitales d et p. Les transitions d-d sont alors permises. C'est le cas des complexes tétraédriques. Cela explique sans doute que les bandes d-d soient ≈ 10 fois plus fortes dans les complexes tétraédriques que dans les complexes octaédriques

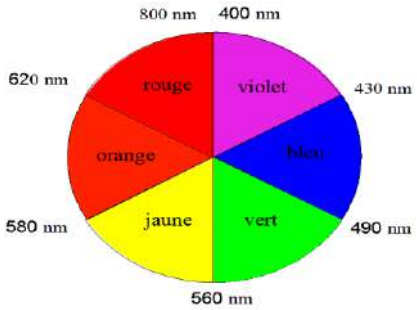
II-5- Allure des spectres, intensités et largeurs des bandes

Les spectres d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-visible, sont caractérisés par des bandes à des positions en longueur d'onde λmax, nm (ou en nombre d'onde, cm^{-1}) et par des intensités reliées au coefficient d'extinction molaire εmax.

La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique. Quant à l'intensité, elle est liée au moment dipolaire. Sa valeur permet de savoir si la transition est permise ou interdite.

Par exemple : le complexe $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ est rouge-violet et absorbe dans le vert.
Ti^{3+} est un ion d^1 : l'absorption d'un photon permet la promotion du seul électron du niveau *t2g* vers le niveau *eg* (transition d-d), et le spectre d'absorption de l'ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ne présente qu'une bande autour de 510 nm (région verte du spectre visible); il apparaît donc, à notre œil, comme présentant la couleur complémentaire (spectre blanc - bande verte = violet rouge)





On peut calculer aisément la valeur de $\mathbf{\Delta_O}$:

$\Delta E = \Delta_0 = hc/\lambda = hc\bar{v}$ où $\bar{v} = 1/\lambda$ (nombre d'onde en cm^{-1})

<u>dans *S.I* (*en kJ/mol*)</u> :

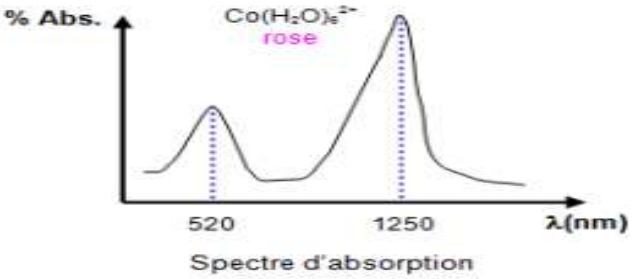
$\Delta E = \Delta o = hc/\lambda = 6.62\times10^{-34} \times 3 \times10^{8} /\lambda$ en *J.m* → d'où $N\Delta o = 1.196.10^{5}\, \lambda\, (nm) = 234\ kJ/mol$

<u>En unité cm^{-1} :</u>

$\Delta E = \Delta o = 1/510.10^{-7} = 19607\ cm^{-1} \approx 20000\ cm^{-1}$, avec : $1cm^{-1} = 11.962\ 10^{-3}$ kJ/mol

Soit pour un ligand H_2O : $\Delta_O = 19607/6 = 3268\ cm^{-1}$

Et lorsqu'il y aura plusieurs électrons célibataires, plusieurs transitions entre les niveaux t2g→eg seront possibles. On verra donc autant de bandes d'absorption sur le spectre, celle d'énergie la plus faible (Δ_0 le plus petit) correspondant à la plus grande ; comme dans Cas de l'ion Co^{2+}: d^7 (spin élevé)



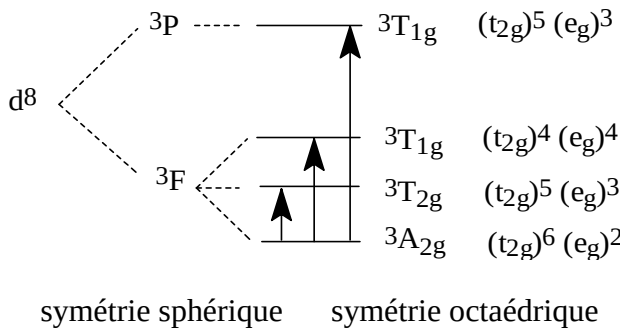
On pourra remarquer que la bande à la longueur d'onde la plus élevée (λ = 1250 nm) se trouve dans l'infrarouge et ne peut donc pas être observée sur la plupart des spectromètres classiques.

Remarque : La prévision du nombre de bandes d'absorption se fait à l'aide du diagramme d'Orgel. Ce diagramme est construit après avoir déterminé les états excités possibles conduisant au même nombre d'électrons célibataires qu'à l'état fondamental ($\Delta S=0$). On obtient ainsi 3 niveaux d'énergie soit deux transitions d–d permises, ce qui correspond à 2 bandes d'absorption sur le spectre.

- *L'intensité de la transition* est un facteur important, elle peut être caractérisée par le *coefficient d'extinction molaire* ε. Expérimentalement on mesure la densité optique D, qui est

reliée au coefficient d'extinction molaire par la relation de Ber-Lambert : D=ε.c.l ; tel que c est la concentration molaire (ou massique) du complexe dans la solution et l est la longueur du trajet optique dans la solution.

Un autre exemple intéressant est celui du complexe $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ de configuration d^8
Le spectre de Ni^{2+} présente trois bandes d'absorption. Le schéma énergétique pour le système d^8 (montré ci-dessous) ressemble au schéma du système d^2, mais avec l'ordre inverse des états car il correspond à une configuration avec deux trous positifs.



L'analyse pour les autres configurations électroniques montre, que pour les configurations d^1, d^4, d^6 et d^9 on a une seule transition électronique ; par contre pour les configurations d^2, d^8, d^3 et d^7 on a trois transitions. Les coefficients d'absorption molaires sont de l'ordre de 10 L mol^{-1} m^{-1}.

La situation est un peu différente dans le cas de la configuration électronique d^5 : $t_{2g}^3e_g^2$. Dans ce cas les transitions conduisent obligatoirement à un changement du spin de S=5/2 à S=3/2, par exemple pour $t_{2g}^3e_g^2 \rightarrow t_{2g}^2e_g^3$: il y a 2 électrons appariés dans l'orbitale e_g dans l'état excité. Donc cette transition ne satisfait pas aux règles de sélection. Par conséquence l'intensité de la bande d'absorption est très faible ($\varepsilon \sim 0.1$ L mol^{-1} m^{-1}). La solution aqueuse du Mn^{2+} est presque incolore et seulement les solutions concentrées ont une coloration rose pâle.

Le dédoublement énergétique des orbitales **d** dans un complexe tétraédrique est moins important par rapport au complexe octaédrique. Le schéma des états énergétiques pour une configuration électronique d^n dans un champ tétraédrique est le même que pour une configuration d^{10-n} dans un champ octaédrique. Les maxima des bandes d'absorption sont décalés vers la région infrarouge (longueur d'ondes plus grande et énergie plus faible) et leurs intensités sont plus importantes.

Les complexes tétraédriques ne possèdent pas de centre d'inversion, donc la probabilité d'une transition d-d est beaucoup plus élevée.

III- Propriétés magnétiques des éléments de transition

III-1-Rappels

Une autre façon d'évaluer la force du champ cristallin est de mesurer les propriétés magnétiques des complexes ; Ces propriétés sont déterminées par la façon de distribuer les électrons dans les orbitales d. Deux types de comportements magnétiques sont attendus pour les complexes : le paramagnétisme (un ou plusieurs électrons célibataires et le composé est attiré vers la zone de champ magnétique maximum) et le diamagnétisme (tous les électrons sont appariés et le composé est repoussé vers la zone de champ magnétique minimum). Il s'agit de magnétisme induit, c'est-à-dire crée par un champ magnétique extérieur.

III-2- Mesures magnétiques et loi de Curie.

La détermination des propriétés magnétiques consiste à mesurer le moment magnétique $\vec{M}$, qui est un moment induit, c'est la résultante du moment de spin ($\vec{\mu_S}$) et du moment orbital ($\vec{\mu_L}$).

- ✓ Pour un élément de transition engagé dans un complexe, le moment orbital μ_L est le plus souvent nul, M ne dépend donc que du moment de spin $\vec{\mu_S}$. Le moment magnétique s'exprime par le nombre effectif de magnétons de Bohr (n_{eff}), tel que :

$n_{eff} = \sqrt{n(n+2)}$ avec n = nombre d'électrons célibataire

ou encore $n_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}$ où S correspond au spin de l'atome $S = n \times \frac{1}{2}$

Pour les métaux de la première série de transition, on trouve :

n = nbre d'e⁻ célibataires	1	2	3	4	5
S	1/2	1	3/2	2	5/2
n_{eff}	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92
Exemples	1.95 pour $CuSO_4,5H_2O$	2.80 pour K_3CrF_6	3.71 pour $Cr(NH_3)_6I_3$	4.95 pour K_3MnF_6	5.86 pour $MnSO_4,4H_2O$

Le moment magnétique effectif μ_{ef} et donné par l'équation : $\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)}\ \mu_B$

ou μ_B est le magnéton de Bohr ($eh/4\pi m_e$). Cette expression est valable seulement pour les moments magnétiques venant uniquement du spin. Si on a un couplage spin-orbite, le moment magnétique μ mesuré est plus grand que le moment magnétique μ calculé ; par exemples :

ion	config.	$\mu_{calc.}$ (M.B.)	$\mu_{obs.}$ (M.B.)
Ti^{3+}	d^1	1.73	1.6-1.7
V^{3+}	d^2	2.83	2.8-2.9
Cr^{3+}	d^3	3.88	3.7-3.9
Cr^{2+} (HS)	d^4	4.90	4.7-4.9
Cr^{2+} (BS)	d^4	2.83	3.2-3.3
Mn^{2+}/Fe^{3+} (HS)	d^5	5.92	5.6-6.1
Mn^{2+}/Fe^{3+} (BS)	d^5	1.73	1.8-2.1
Fe^{2+} (HS)	d^6	4.90	5.1-5.7
Co^{2+} (HS)	d^7	3.88	4.3-5.2
Co^{2+} (BS)	d^7	1.73	1.8
Ni^{2+}	d^8	2.83	2.9-2.3
Cu^{2+}	d^9	1.73	1.7-2.2

Remarque : Si μ=0, l'atome est **diamagnétique**, sinon l'atome est **paramagnétique**.

On calcule également la susceptibilité magnétique χ, qui est liée au champ et aux moments magnétiques :

- *La susceptibilité diamagnétique*, présente dans tous les composés, est négative et indépendante de la température. Elle résulte de la circulation des électrons appariés dans leurs orbitales induite par le champ magnétique externe. Elle se calcule à partir de contributions atomiques constituant la substance étudiée.

- *La susceptibilité paramagnétique* existe uniquement pour les composés possédant des électrons non appariés. Elle est positive et dépendante de la température. Elle est beaucoup plus importante que la susceptibilité diamagnétique.

Pour les complexes, il est utile de définir une susceptibilité molaire notée χ_M. La dépendance thermique de la susceptibilité paramagnétique molaire est donnée par la loi de Curie, selon la relation :

$$X_M = \frac{1}{8} \times \frac{g^2 S(S+1)}{T}$$

- ✓ g est le facteur Zeeman du complexe, et est proche du facteur gyromagnétique de l'électron : g_e = 2.0023.
- ✓ On définie la Constante de Curie tel que C = $\frac{1}{8} \times g^2 S(S+1)$; elle dépend du spin étudié et du facteur g du complexe étudié. On peut donc récrire la loi de Curie sous la forme d'un produit indépendant de la température : χ_M = C /T.

III-3-Applications

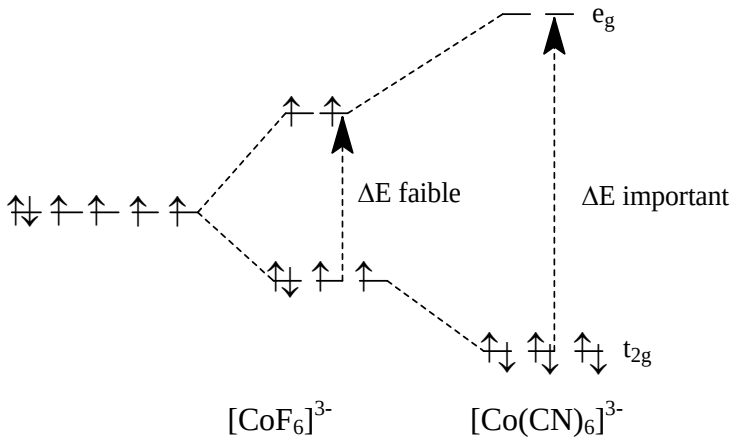
Exemple 1 : le complexe $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ possède un spin total S = 2 et g = 2, donc le produit χ_M.T = $3cm^3mol^{-1}K$.

Et si le complexe est diamagnétique comme $[Fe(CN)_6]^{4-}$, le produit χ_M. T sera donc nul.

Exemple 2 : Soit le complexe $[CoF_6]^{3-}$.

L'atome central a six électrons dans sa sous-couche d (d^6). Le complexe est octaédrique et le ligand fluoro est un ligand à champ faible. Les cinq orbitales **d** se séparent en deux groupes t_{2g} et e_g et l'écart énergétique est Δ_o. Le remplissage des orbitales **d** dépend de la nature des ligands et de **P énergie d'appariement** ou de **couplage** des électrons.

⟹ Dans le cas des ligands fluoro (champ faible), l'énergie d'appariement est plus grande que l'écart énergétique Δ_o, soit $P > \Delta_o$; le remplissage va suivre la règle de Hund. La configuration électronique sera $(t_{2g})^4(e_g)^2$. Elle présente donc 4 électrons célibataires (S=4*1/2=2) et le complexe $[CoF_6]^{3-}$ est paramagnétique. On parle de complexe à spin élevé et à champ faible.



Par contre, dans le cas du complexe $[Co(CN)_6]^{3-}$ (le ligand cyano est un ligand fort) l'écart énergétique Δ_o est plus important et par conséquence $\Delta_o > P$. Pour les électrons il est plus avantageux au point de vue énergétique de s'apparier dans l'orbitale t_{2g} et on obtient la configuration électronique $(t_{2g})^6(e_g)^0$. Le complexe est diamagnétique (tous les électrons sont appariés), le complexe est **à spin bas** et **à champ fort**.

Pour les configurations électroniques d^1 à d^3 et d^8 à d^9 dans un champ octaédrique on a une seule possibilité de remplissage des orbitales. Par contre, lorsqu'on a les configurations d^4 à d^7 on a deux possibilités de remplissage et on peut avoir des complexes à spin élevé ou à spin bas.

Dans le cas des **éléments de la 2ème et 3ème série de transition** Δ_o est toujours supérieure à P ($\Delta_o > P$) et les complexes correspondants sont à spin bas.

Les complexes tétraédriques ont une énergie de dédoublement Δ_t faible, elle est toujours inférieure à P. Dans ce cas le remplissage des orbitales conduit toujours aux complexes à spin élevé.

Remarque **:** Il existe d'autres types de magnétisme à part le diamagnétisme et le paramagnétisme à savoir :

- Le ferromagnétisme
- L'antiferromagnétisme
- Le ferrimagnétisme

Exemple : soit le spinelle Fe_3O_4

La magnétite $FeIIFeIII_2O_4$ est un spinelle inverse qui possède, comme son nom l'indique, des propriétés magnétiques. Dans cette structure cristalline, tous les ions fer sont entourés d'oxygènes qui forment des champs faibles octaédrique ou tétraédrique. Les configurations sont donc :

Fe^{2+} (octa) : d^6 HS : $(t_{2g})^4(e_g)^2$: 4 électrons non appariés

Fe^{3+} (octa) : d^5 HS : $(t_{2g})^3(e_g)^2$: 5 électrons non appariés

Fe^{3+} (tétra) : d^5 HS : $e^2(t_2)^3$: 5 électrons non appariés

Le magnétisme de ce matériau provient donc des électrons non appariés.

Exercice 1

Les complexes octaédriques suivants sont caractérisés par l'intensité du champ cristallin créé par chaque type de ligand:

Complexes	**ΔE (cm^{-1})**
$[Fe(H_20)_6]^{2+}$	10400
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	35000

Comparer l'écart d'énergie entre les 2 groupes d'orbitales d. Les énergies d'appariement de 2 électrons dans une même orbitale d sont pour les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} respectivement 17600 cm^{-1} et 29875 cm^{-1}.

a) Indiquer pour chaque complexe le degré d'oxydation du métal.

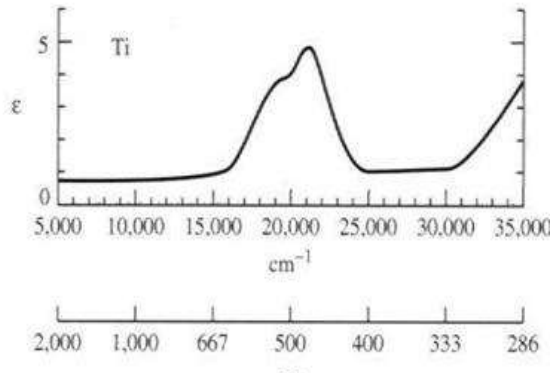
b) Donner la structure électronique des complexes en représentant le diagramme d'énergie des orbitales d d'après le modèle du champ cristallin. En déduire les propriétés magnétiques de ces deux complexes et calculer le moment magnétique.

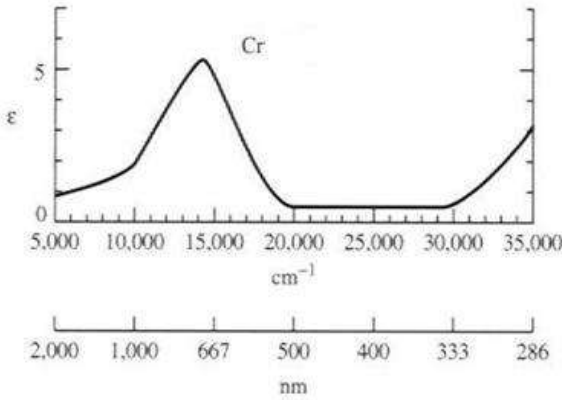
Exercice 2

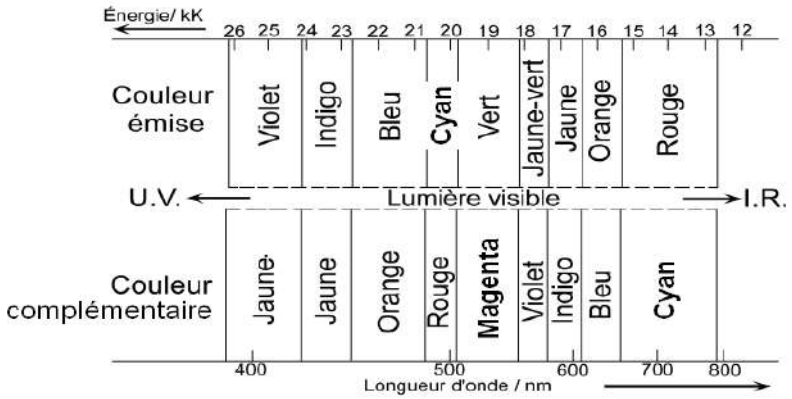
Soient les complexes suivants : $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ et $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$.

Indiquer la configuration électronique des ions métalliques dans les complexes. Représenter les diagrammes des orbitales d des métaux.

A l'aide du spectre UV-visible, déterminer la couleur des complexes en utilisant le diagramme ci-dessous.







Exercice 3

Le nickel gazeux à 25 °C présente les états électroniques suivants :

Notation :	$^3F_4$	$^3D_3$	$^3D_2$	$^3F_3$	$^3D_1$	$^3F_2$
Énergie (cm^{-1})	0	205	880	1 322	1 713	2 217

a- Indiquez quelles sont les transitions électroniques observables.

b- En présence de champ magnétique intense, on étudie la transition $^3F_3 \rightarrow {}^3D_2$, dites en combien de raies, la raie initiale sera divisée.

Exercice 4

Le spectre visible de l'ion $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, de symétrie octaédrique, présente trois bandes situées respectivement à : 8500, 14100 et 25300 cm^{-1}.

Trouver la nature des transitions d-d correspondant à ces bandes. Quelle est la transition conduisant à une bande située dans le proche infrarouge?

Exercice 5

Quand $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ réagit avec CN^-, il se forme $[Mn(CN)_6]^{4-}$ qui présente un électron non apparié. Avec I^-, il se forme $[MnI_4]^{2-}$ qui présente cinq électrons non appariés. Expliquer.

Bibliographie

1. R. Ouhes et B. Devalez, Chimie générale, 4e édition, OPU Alger, 1988.
2. Yves Jean, Les orbitales moléculaires dans les complexes cours et exercices corrigés, les éditions de l'école polytechnique, Paris 2006.
3. Roland Lissilour, Chimie Théorique : Application à la spectroscopie, Edition DUNOD, Paris 2001.
4. Philippe Hiberty et Nguyên Trong Ahn, Introduction à la chimie quantique, Edition de l'école polytechnique - Mai 2008.
5. Bernard M., Cours de Chimie Minérale, 2e Edition, DUNOD, Paris, 1994.
6. Wulfsbrg G., Chimie inorganique : Théorie et application, Edition DUNOD, Paris 2002.
7. Casalot A., Durupty A., Chimie Inorganique, Hachette Livre, 1993, Paris, France.
8. Cotton F. A., Wilkinson G., Murillo C. A., Bochmann M., Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed., 1999. John Wiley & Sons, Inc., New York.
9. Jean-Francois Marucco, Chimie des Solutions, EDP Sciences 2004.
10. Huheey J. E., Keiter E.A., Keiter R. L., Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, 4th Ed., Harper Collins College Publishers, 1993, New York, USA.
11. S. F. A. Kettle, Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination, traduction française, De Boeck Université, Paris 1999
12. D.F. Shriver, P.W. Atkins, Chimie inorganique, Traduction française, De Boeck Université, Paris, 2001.

SOLUTIONS ABREGEES DE QUELQUES EXERCICES

CHAPITRE 1

Exercice 2 Configuration électronique du cobalt et ses ions

1- Configuration éléctronique du cobalt :

Co : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ ou [Ar] $4s^2 3d^7$

2- a) quand Co perd 2électrons s :

Co^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^7$ ou [Ar] $4s^0 3d^7$

b) quand Co perd 1électrons s et 1électron d :

Co^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^6$ ou [Ar] $4s^1 3d^6$

c) quand Co perd 2électrons d :

Co^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ ou [Ar] $4s^2 3d^5$

3-a) Configuration. $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7}$., Energie électronique E = **E(cœur) - 503,6 eV**.

b) Configuration. $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^6}$., Energie électronique E = **E(cœur) - 502,4 eV**.

c) Configuration: $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5}$., Energie électronique E = **E(cœur) - 499 eV .**

Donc la configuration $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7}$ est donc la plus stable

Exercice 3

La configuration éléctronique du cuivre **:** $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4S^2\ 3d^7}$ **ou** $\mathbf{[_{18}Ar]\ 4s^2\ 3d^7}$

$E_{3d} > E_{4s}$

Exercice 4

a) L'éthylènediamine peut se lier deux fois avec l'ion métallique par le doublet non liants de l'azote, il est donc bidendate.

b) no(Pt) = +II , no(Co) = +III

c) Le complexe du platine possède deux isomères et celui du cobalt en possède trois dont sont des énantiomères

Exercice 5

1- Prévision des structures géométriques

Les composés $Ni(CO)_4$ et $[Fe(CO)_4]^{2-}$ sont tétraédriques (de structures $3d^8\ 4s^2$ et pas $3d^8$)

- $(PCl_3)_3Mo(CO)_3$ est octaédrique. C'est un MA_3B_3

Ces composés penvent être facilement caractérisation par Infrarouge à partir de fréquence de vibration des ligands, en l'occurrence CO et PCl_3.

On pourra aisément distinguer ces complexes car **$Ni(CO)_4$** et **$[Fe(CO)_4]^{2-}$**, dans lesquels tous les CO sont équivalents, ne présentent évidemment qu'une bande de vibration nCO alors que (PCl3)3Mo(CO)3 en présente plusieurs.

2- Comment distinguer $Ni(CO)_4$ de $[Fe(CO)_4]^{2-}$?

Ni^0 et Fe^{2-} sont isoélectroniques (10 électrons) mais Fe^{2-}, chargé négativement, est plus π-donneur que Ni^0. Par conséquent, la liaison M-C dans $[Fe(CO)_4]^{2-}$ est plus forte et la liaison C-O plus faible que dans $Ni(CO)_4$. Les fréquences d'élongation de M-C ont donc des valeurs plus élevées et celles de C-O plus faibles pour $[Fe(CO)4]^{2-}$.

CHAPITRE II

Exercice 1

a) $Cd^{2+}(aq) + 4\ CN^-(aq) \leftrightarrow [Cd(CN)_4]^{2-}$, $[Cd2^+] = 4{,}35\cdot10^{-5}$ M

b) Il faut donc ajouter au moins= 0,1 M.

Exercice 2

$[L] = 1{,}4\cdot10^{-10}$ M et α1 = 0,74.

Exercice 3

Plus le complexe est stable, plus sa résistance à la réduction est élevée. Puisque le complexe tétracyano est plus stable, il sera donc plus difficile à réduire que le complexe tétrabromo et, par conséquent, son potentiel standard de réduction sera le plus négatif.

Exercice 4

2- équation de formation des ions complexes :

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+} ;$$

$$Kf1 = 10^3 = \frac{[[Fe(SCN)\ ]^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-\ ]}$$

$$Fe^{3+} + F^- \rightleftharpoons [Fe(F)]^{2+}$$

$$Kf2 = 10^6 = \frac{[[Fe(F)\ ]^{2+}]}{[Fe^{3+}][F^-\ ]}$$

Le complexe est d'autant plus stable que sa constante de formation est grande ;

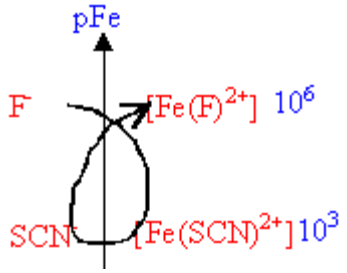
L'ajout d'ion fluorure F- à une solution contenant l'ion complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ provoque sa disparition:

$[Fe(SCN)]^{2+} + F^- \rightleftharpoons [Fe(F)]^{2+} + SCN^-$ dont la constante d'équilibre est :

$$\frac{[[Fe(F)\ ]^{2+}][SCN^-]}{[Fe^{3+}][F^-]\ [[Fe(SCN)\ ]^{2+}]}[Fe^{3+}] = 10^3$$

10^6 $\quad$ $1 / 10^3 = 10^{-3}$

cas limite d'une réaction quasi-quantitative.



Les concentrations calculées sont : $[SCN^-]$ voisin 0,1 mol/L ; $[Fe^{3+}] = 3{,}16\ 10^{-8}$ mol/L

[[Fe(F)]2+] =10-3 mol/L ; $[F^-] = 3{,}16\ 10^{-2}$ mol/L; [HF] $= 6{,}74\ 10^{-2}$ mol/L et enfin,

pH fin = pKa + log [F-] / [HF] = 3,2 + log 3,16 / 6,74 = 2,87.

CHAPITRE III

Exercice 1

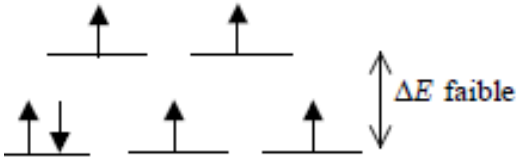
Le calcul effectué pour Mn_3O_4 et Fe_3O_4, dans les deux hypothèses, normale ou inverse, est donné dans le tableau suivant :

composés	Mn_3O_4.	Fe_3O_4
Normale	$[A^{2+}(d^5)][B^{3+}(d^4)]_2$	$[A^{2+}(d^6)\ ]\ [B^{3+}(d^5)]_2$
ESCC	(0 + 2 x 9) = 18	(8/3 + 0) = 2,3
Inverse	$[B^{3+}(d^4)][\ A^{2+}(d^5),\ B^{3+}(d^4)]$	$[B^{3+}(d^5)][\ A^{2+}(d^6),\ B^{3+}(d^5)]$
ESCC	(8/3 + 0+ 9) = 11,7	(0 + 4 + 0) = 4
exp.	Normal	Inverse

Exercice 3

a) Co $\quad$ Z = 27 $\quad$ ..... $3d^7\ 4s^2$

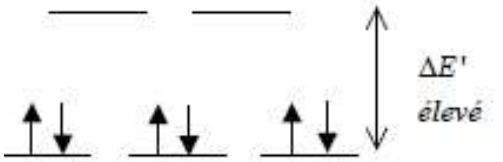
$[Co\ Cl_6]^{3-} \longrightarrow Co^{3+}$ $\quad$ ..... $3d^6$



4 e- non appariés

$\longrightarrow$ paramagnétique

b) cas de $[Co\ Cl_2(en)_2]^+$ on a 2 ligands *en* ⟶ 4 coordinations
et 2 coordinations *Cl* ⟶ champ fort



0 e⁻ non apparié

⟶ diamagnétique

Absorption de la lumière :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{soit} \quad \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

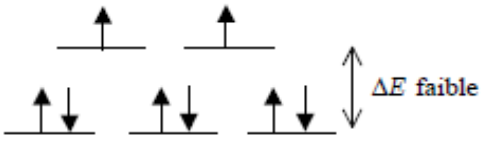
$\Delta E \rightarrow \Delta E'$ soit $\lambda \rightarrow \lambda'$ (avec $\Delta E < \Delta E' \rightarrow \lambda > \lambda'$)

on constate un changement de λ du rayonnement absorbé ⟶ changement de couleur

Exercice 4 :

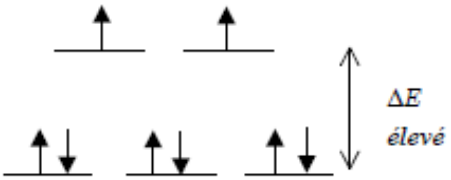
a) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$: Ni + II , $[MnCl_4(H_2O)_2]^{2-}$: Mn + II , $[Ni(CN)_6]^{4-}$: Ni + II , $[MnCl(CN)_4H_2O]^{2-}$: Mn + II

Complexe 1
Ni Z = 28 ..... $3d^8\ 4s^2$



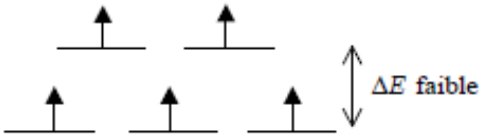
2 e⁻ non appariés

Complexe 2
Ni^{2+} ..... $3d^8$



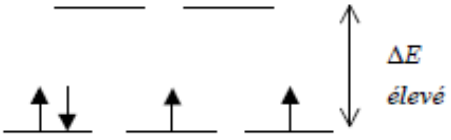
2 e⁻ non appariés

Complexe 3
Mn Z = 25 .....$3d^5\ 4s^2$
Mn^{2+} .....$3d^5$

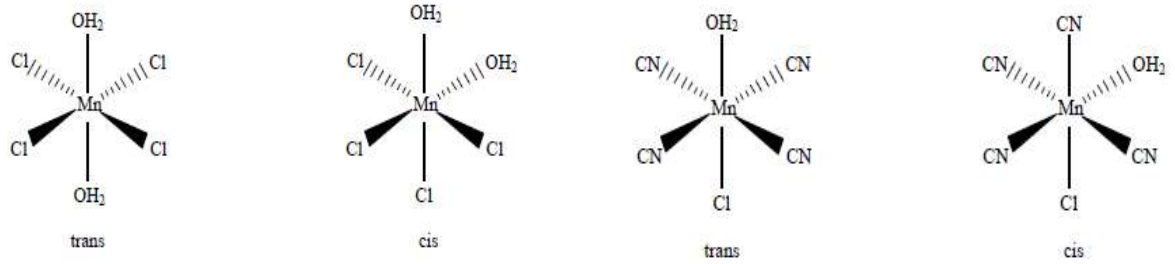


5 e⁻ non appariés

Complexe 4
Mn^{3+} .....$3d^4$



2 e⁻ non appariés



Exercice 5 :

E = 2,5 eV, E = 20284 cm^{-1}, E = 242,7 $kJ.mol^{-1}$

Chapitre IV

Exercice 1 :

2. a) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$: Fe +II
   $[Fe(CN)_6]^{3-}$: Fe +III

   b) Fe Z = 26 .....$3d^6\ 4s^2$
   Fe^{2+} .....$3d^6$
   Fe^{3+} .....$3d^5$

   $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$: E_{ap} > ΔE $[Fe(CN)_6]^{3-}$: ΔE > E_{ap}
   17600 10400 cm^{-1} 35000 29873 cm^{-1}

4 e^- non appariés
paramagnétique

1 e^- non apparié
paramagnétique

Exercice 3 :

a- Les transitions doivent obéir aux règles de sélection : $\Delta\lambda = \pm 1$, $\Delta S = 0$ et $\Delta J = 0, \pm 1$

1- $\Delta\lambda = \pm 1$. Les transitions D ← F et F ← D sont seules permises, les transitions D ← D et F ← F étant interdites.

2- $\Delta S = 0$. Cette règle est sans conséquence puisque tous les états considérés sont des états triplets, donc de même multiplicité : les six transitions possibles sont permises. Il n'y a donc pas de variation de S.

3- $\Delta J = 0, \pm 1$. Les transitions suivantes sont les seules acceptables.

$^3F_4 \leftarrow {}^3D_3$	$^3D_2 \leftarrow {}^3F_3$	$^3D_1 \leftarrow {}^3F_2$
	$^3D_3 \leftarrow {}^3F_3$	$^3D_2 \leftarrow {}^3F_2$
		$^3D_3 \leftarrow {}^3F_2$

Les autres transitions sont bien sûr interdites.

b- La transition $^3F_3 \rightarrow {}^3D_2$ est une transition permise puisqu'elle obéit aux règles de sélection. La transition observée en l'absence de champ magnétique se sépare en plusieurs raies, il faut calculer le facteur de LANDÉ. Pour l'état $^3F_3$, g = 13/12 et pour l'état $^3D_2$, g = 7/6. Chacun des niveaux se sépare en un certain nombre de sous-niveaux tel que $+\lambda \geq m \geq -\lambda$.

Periodic Table of the Elements

Key:

element name **atomic number** **symbol** atomic weight

hydrogen 1 **H** 1.00794																	helium 2 **He** 4.002602
lithium 3 **Li** 6.941	beryllium 4 **Be** 9.012182											boron 5 **B** 10.811	carbon 6 **C** 12.0107	nitrogen 7 **N** 14.00674	oxygen 8 **O** 15.9994	fluorine 9 **F** 18.9984	neon 10 **Ne** 20.1797
sodium 11 **Na** 22.98977	magnesium 12 **Mg** 24.3050											aluminium 13 **Al** 26.981538	silicon 14 **Si** 28.0855	phosphorus 15 **P** 30.97376	sulphur 16 **S** 32.065	chlorine 17 **Cl** 35.453	argon 18 **Ar** 39.984
potassium 19 **K** 39.0983	calcium 20 **Ca** 40.078	scandium 21 **Sc** 44.95591	titanium 22 **Ti** 47.867	vanadium 23 **V** 50.9415	chromium 24 **Cr** 51.9961	manganese 25 **Mn** 54.93805	iron 26 **Fe** 55.845	cobalt 27 **Co** 58.9332	nickel 28 **Ni** 58.6934	copper 29 **Cu** 63.546	zinc 30 **Zn** 65.409	gallium 31 **Ga** 69.723	germanium 32 **Ge** 72.64	arsenic 33 **As** 74.9216	selenium 34 **Se** 78.96	bromine 35 **Br** 79.904	krypton 36 **Kr** 83.798
rubidium 37 **Rb** 85.4678	strontium 38 **Sr** 87.62	yttrium 39 **Y** 88.90585	zirconium 40 **Zr** 91.225	niobium 41 **Nb** 92.90638	molybdenum 42 **Mo** 95.94	technetium 43 **Tc** [98]	ruthenium 44 **Ru** 101.07	rhodium 45 **Rh** 102.9055	palladium 46 **Pd** 106.42	silver 47 **Ag** 107.8682	cadmium 48 **Cd** 112.411	indium 49 **In** 114.818	tin 50 **Sn** 118.710	antimony 51 **Sb** 121.760	tellurium 52 **Te** 127.60	iodine 53 **I** 126.9045	xenon 54 **Xe** 131.293
caesium 55 **Cs** 132.90545	barium 56 **Ba** 137.327	lutetium 71 **Lu** 174.967	hafnium 72 **Hf** 1.00794	tantalum 73 **Ta** 180.9479	tungsten 74 **W** 183.84	rhenium 75 **Re** 186.207	osmium 76 **Os** 190.23	iridium 77 **Ir** 192.217	platinum 78 **Pt** 195.078	gold 79 **Au** 196.96655	mercury 80 **Hg** 200.59	thallium 81 **Tl** 204.3833	lead 82 **Pb** 207.2	bismuth 83 **Bi** 208.980	polonium 84 **Po** [209]	astatine 85 **At** [210]	radon 86 **Rn** [222]
francium 87 **Fr** [223]	radium 88 **Ra** [226]	lawrencium 103 **Lr** [262]	rutherfordium 104 **Rf** [261]	dubnium 105 **Db** [262]	seaborgium 106 **Sg** [266]	bohrium 107 **Bh** [264]	hassium 108 **Hs** [269]	meitnerium 109 **Mt** [268]	darmstadtium 110 **Ds** [271]	roentgenium 111 **Rg** [272]	ununbium 112 **Uub** [285]		ununquadium 114 **Uuq** [289]				

lanthanum 57 **La** 138.9055	cerium 58 **Ce** 140.116	praseodymium 59 **Pr** 140.90765	neodymium 60 **Nd** 144.24	promethium 61 **Pm** [145]	samarium 62 **Sm** 150.36	europium 63 **Eu** 151.964	gadolinium 64 **Gd** 157.25	terbium 65 **Tb** 158.9253	dysprosium 66 **Dy** 162.50	holmium 67 **Ho** 164.930	erbium 68 **Er** 167.259	thulium 69 **Tm** 168.934	ytterbium 70 **Yb** 173.04
actinium 89 **Ac** [227]	thorium 90 **Th** 232.038	protactinium 91 **Pa** 231.0359	uranium 92 **U** 238.0289	neptunium 93 **Np** [237]	plutonium 94 **Pu** [244]	americium 95 **Am** [243]	curium 96 **Cm** [247]	berkelium 97 **Bk** [247]	californium 98 **Cf** [251]	einsteinium 99 **Es** [252]	fermium 100 **Fm** [257]	mendelevium 101 **Md** [258]	nobelium 102 **No** [259]