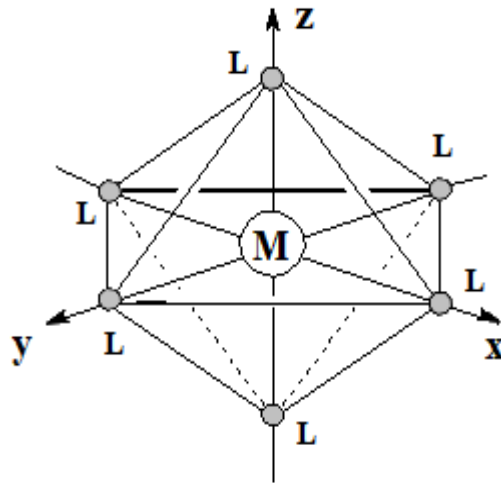


DEPARTEMENT DE CHIMIE

**MODULE CHIMIE DESCRIPTIVE II ET
CHIMIE DE COORDINATION**

COURS

Chimie de Coordination (S6)



Présenté par : Pr. Zouhairi Mohammed

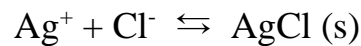
I. Complexes des éléments de transition

I.1 Généralités

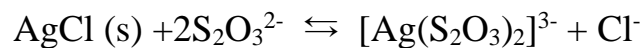
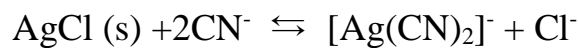
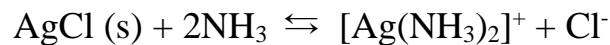
a- les cyanures (exp : NaCN, KCN....) sont des poisons violent. Une solution aqueuse de NaCN (Na^+ aq, CN^- aq) est incolore. Sa toxicité est dûe à la présence de CN^- . Si on ajoute à cette solution de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$), on constate que la concentration de CN^- diminue est la solution devient moins toxique.



b – l'addition d'ion Ag^+ (AgNO_3) à une solution contenant des ions Cl^- , donne un précipité blanc $\text{AgCl}(\text{s})$



Si on ajoute à cette solution de NH_3 , du CN^- ou du $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, le précipité disparaît :



Ions complexes

I. 2 Définition

- Un ion complexe d'un métal de transition est constitué d'un ion métallique (atome central) auquel est liés des anions, des molécules neutre ou un mélange des deux.

Exemple : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^+$

- un complexe est une entité bien structurée qui possède des propriétés qui sont différentes de celle de ses constituants.

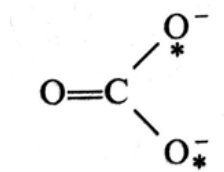
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (complexe) ; Fe^{2+} atome central ; CN^- ligand

Le nombre des ligands est appelé nombre de coordination.

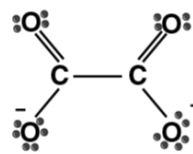
Les complexes de métaux de transition sont appelés composés de coordination à cause du type de liaison entre l'atome central et les ligands qui est une liaison de coordination.

Exemples de ligands :

- Ligands **unidenté** : F⁻, Br⁻, Cl⁻, CN⁻, |NH₃, possède un doublet libre pour former une liaison.
- Ligands **bidenté** : Lorsque le ligand a deux positions de coordination il est dit bidentate

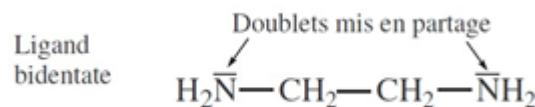


Ion carbonato



Ion oxalato

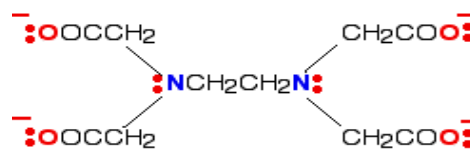
Ethylène diamine (en)



Deux liaisons pointant de deux atomes différents d'une particule donne naissance à un anneau englobant l'ion central métallique donne un composé chélate (pince) cela entraîne un ligand chélateur.

On connaît des ligands qui possèdent des positions de coordination allant jusqu'à 6.

Ainsi l'ion ethylenediamine tétraacétate ou EDTA, l'exemple le mieux connu d'un ligand hexadentique.



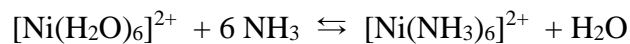
the EDTA⁴⁻ ion

En solution aqueuse les ions de métaux de transitions forment des ions complexes en se liant à H₂O.

Exemple : $\text{Ni}^{2+}\text{aq} \rightarrow [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow$ coloration verte

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ en solution \rightarrow vert à cause de la formation du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Si on ajoute NH_3 :

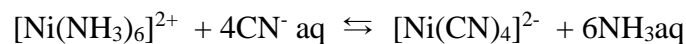


Vert incolore bleu-violacé incolore

On obtient une réaction de substitution de ligand.

Le remplacement des ligands (NH_3 à la place de H_2O) autour de l'ion Ni^{2+} a pour effet de modifier l'environnement électrique de Ni^{2+} , ce qui se traduit par un changement de l'énergie des huit électrons de Ni^{2+} . Ce changement de l'énergie des électrons **d** provoque une modification de la lumière absorbé par cet ion et aboutit à une autre coloration.

La coloration des composés de métaux de transition est dûe aux transitions électroniques induites par la lumière au sein de ces composés.

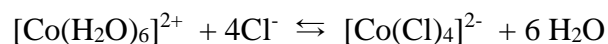


Bleu-violacé Jaune

Exemple d'application : L'encre invisible :

Solution de $\text{CoCl}_2 \Rightarrow$ solution diluée est invisible, lorsqu'on chauffe le papier, les traces apparaissent en bleu.

Au cours du refroidissement, la couleur disparaît et devient invisible :



Invisible bleu

En chauffant, l'eau se dégage et le composé bleu se forme à la longue, l'eau atmosphérique déplace l'équilibre dans le sens inverse et la couleur disparaît.

I. 3 Nomenclature

On donne un ensemble simplifié de règles qui permettent de nommer les complexes.

La formule de l'ion complexe est de la forme : $[M(L)_p(L')_p, \dots]^q$

M : atome central ; L : coordinats ou ligands ; p : indice de coordination ; q : charge de l'ion complexe.

a- Pour tout complexe, qu'il soit ionique ou neutre, on nomme d'abord les ligands puis on cite le métal

$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ → hexaammine nickel (II)

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ → Tetracyanonickelate (II)

S'il y a plus d'un type de ligand dans le complexe, on nomme alors ceux-ci dans l'ordre alphabétique.

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$: diammine dichloro platine (II)

↑ ↑

amine Chloro

b – les noms des ligands négatifs sont terminés par la lettre " O "

Formule	Nom
CH_3COO^-	acéto
F^-	fluoro
O^{2-}	oxo
OH^-	hydroxo
SO_4^{2-}	sulfato
$S_2O_3^{2-}$	thiosulfato
CN^-	cyano
Cl^-	chloro
O_2^{2-}	peroxo
S^{2-}	thio
H^-	hydruro
SCN^-	thiocyanato
NO_2^-	nitrito

Pour les ligands neutres, on attribue le nom de la particule tel qu'il est.

H₂O : aqua

NH₃ : ammine (avec deux « m »)

NO : nitrosyle

CO : carbonyle.

c – Le degré d'oxydation du métal (atome central) est indiqué en chiffre romain après le nom du complexe.

d – Le nombre des ligands est précisé à l'aide d'un préfixe grec tel que :

di, tri, tétra, penta, hexa, octa, etc. (mono n'est pas employé).

Remarque : les anions complexes sont caractérisés par la terminaison **ate**, les cations complexes et les molécules neutres ne comportent aucune terminaison.

I. 4 Isométrie dans les complexes

Une propriété caractéristique des complexes et des composés de coordination est l'existence « d'isomères » :

Les isomères sont des composés contenant le même nombre des mêmes atomes placés dans des arrangements différents.

I.4.1 Isométrie de coordination

Les structures les plus courants des complexes de métaux de transition sont donc les nombres de coordination : 2, 4 et 6.

a- Nombre de coordination : n = 2 ⇒ Linéaire **L₁-M-L₂**

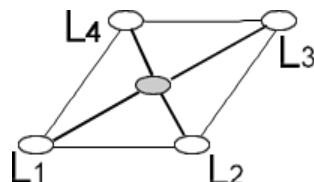
Comme: [Ag(CN)₂]⁻ ; [Cu(I)₂]⁻ [N≡C-Ag-C≡N]⁻

Surtout avec les éléments de structure 3d⁹4s²

b- Nombre de coordination : n = 4

Deux possibilités :

➤ **Plan carré (dsp^2)** : La géométrie est préférée par les ions avec une configuration électronique d^8 (Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} , Rh^+ , Ir^+) sont très favorables à ce type de coordination.

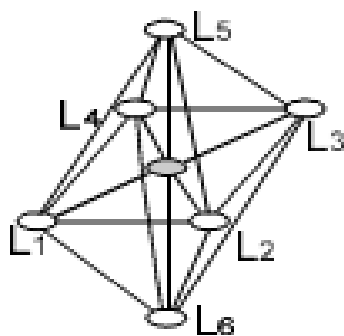


Exemple : $[Ni(CN)_4]^{2-}$; $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$

➤ **Tétraédrique (hybridation sp^3)** ; Se rencontre surtout avec les éléments autres que les éléments de transition : $[AlCl_4]^-$, $[BF_4]^-$

Exceptions : $[CoCl_4]^{2-}$, $[Co(NSC)_4]^{2-}$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$ (métaux de transitions)

c- Nombre de coordination : n = 6 ⇒ correspond à une géométrie octaédrique (sp^3d^2)



Exemple : $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$; $[Co(NO_2)_6]^{3+}$

I.4.2 Isomérisation d'hydratation

Isomérisation d'hydratation : on peut préparer trois formes du complexe de formule $Cr(H_2O)Cl_3$ qui diffèrent par leur couleur et aussi par l'action de $AgNO_3$ (Ag^+).

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \rightarrow$ violet, action de $\text{AgNO}_3 \Rightarrow$ on précipite la totalité du chlore

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$ vert claire, action de $\text{AgNO}_3 \Rightarrow$ on précipite les 2/3 du chlore

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}$ vert foncé, action de $\text{AgNO}_3 \Rightarrow$ on précipite les 1/3 du chlore

1.4.3 Isomérisation

Les isomères résultent de la formation d'ions différents dans la solution.

Cas du complexe de formule $\text{Co}(\text{Br})(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4$

$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4 \rightarrow [\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ violet foncé, action de $\text{BaCl}_2 \rightarrow$ formation de précipité BaSO_4 .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+ + \text{Br}^-$ action de $\text{AgNO}_3 \rightarrow$ formation de précipité AgBr .

1.4.4 Isomérisation de structure

Pour ces isomères certains ligands sont liés à l'ion central par des atomes différents appartenant aux ligands.

$-\text{NO}_2$: nitro si la fixation est par l'azote ou $-\text{ONO}$ nitroso si la fixation se fait par l'oxygène

Exemple : $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ Chlorure de nitroso Penta-ammine cobalt (III) (rouge)

$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ Chlorure de nitro Penta-ammine cobalt (III) (jaune)

1.4.5 stéréoisomérisation

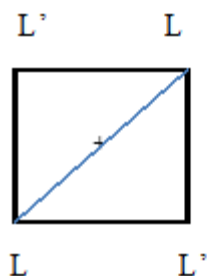
Le phénomène d'isomérisation est celui de composés ayant même formule mais qui présentent des propriétés chimiques et physiques différentes.

Isomérisation géométrique, ne diffère que par la disposition spatiale des coordonnés autour de l'atome centrale.

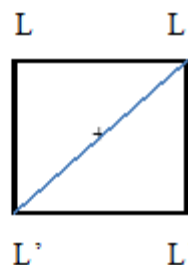
L'isomérisation de position ou cis-trans existe surtout dans les complexes de symétrie octaédrique et plan carré.

Suffixe "trans" se rapporte à deux particules dans des situations opposés c-à-d que le segment rectiligne qui les joints passe par le centre du complexe.

Cis : position adjacente.



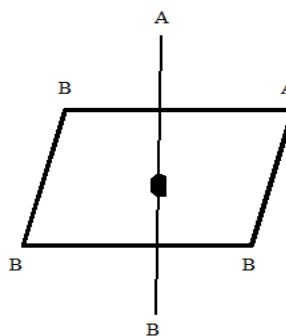
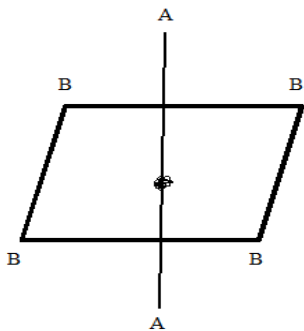
trans



isomère cis

Dans un complexe **tétraédrique**, toutes les particules coordonnées sont en position **cis** les unes par rapport aux autres, donc absence d'isomérisation.

Pour les complexes **octaédriques**, cette isomérisation se rencontre pour les formules MA_2B_4 et MA_3B_3 .

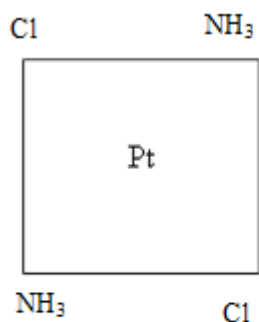


Les six sommets d'un octaèdre régulier sont tous équivalents.

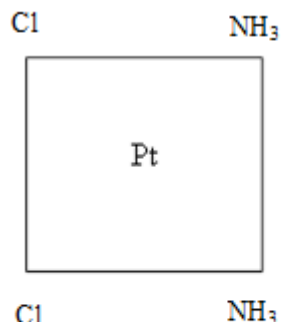
Exemple : Complexe **octaédrique** de type $[MA_4B_2]$. L'ion tétra-aminedichlorocobalt (III) présente deux isomères cis et trans.

Exemple :

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$: diaminedichloroplatine (II)



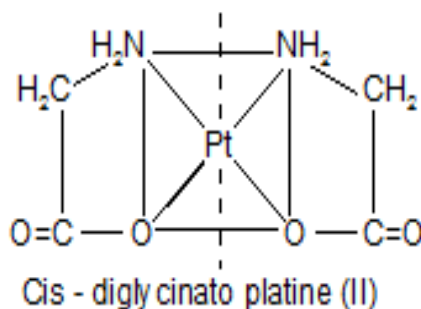
Trans : non présent



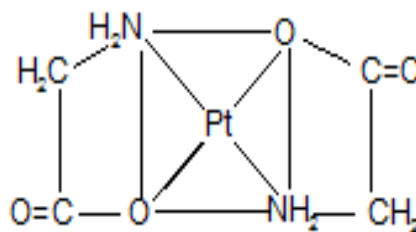
Puissant médicament anti cancer

Cis-platine ou cis-diaminedichloroplatine(II)

- Avec l'ion glycinate $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2^-$



Cis - diglycinato platine (II)



Trans - diglycinato platine (II)

Remarque : Avec un ion bidenté dissymétrique, on peut avoir l'isométrie géométrique: comme pour le diglycinato de platine II et l'isométrie optique pour l'isomère trans.

II. Théorie de la liaison de valence

La formation d'un complexe met en jeu une réaction entre des bases de Lewis (**L**) et un acide de Lewis (**M**) avec la formation entre eux d'une liaison covalente de coordination (**liaison dative**)

Dans la **T.L.V**, on cherche comment peuvent hybridés les orbitales atomiques **d** avec d'autres O.A **s** et **p** de même atome pour donner de nouvelles orbitales dirigées suivant la symétrie du complexe.

Les orbitales **d** sont notées \mathbf{d}_{xy} , \mathbf{d}_{xz} , \mathbf{d}_{yz} , $\mathbf{d}_{x^2-y^2}$ et \mathbf{d}_z^2 (Fig 1)

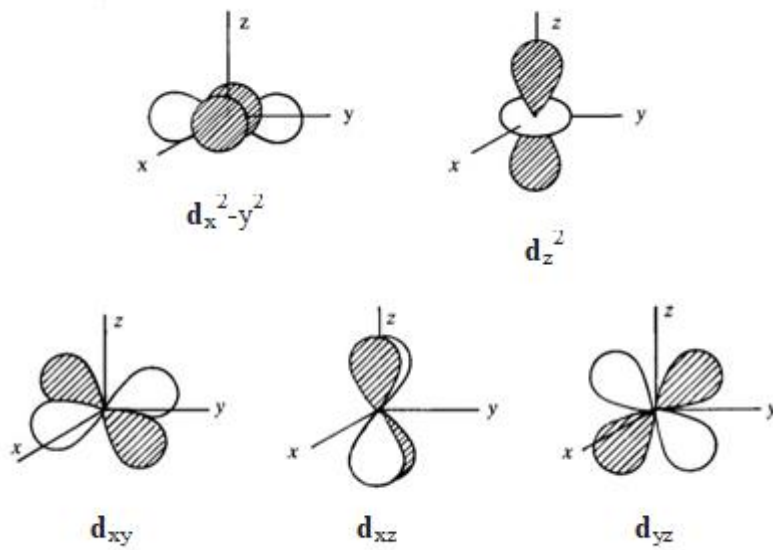


Figure 1. Orbitales atomique d

Seules les deux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} peuvent être hybridé avec **s** et **p** du même atome.

- Les ligands apportent des électrons au métal sous forme de doublet, donc nécessité pour le métal d'avoir des orbitales hybridées c.à.d. autant d'O.A hybridées qu'il y'a de ligands.
- Pour expliquer le comportement magnétique des complexes on utilise la formule reliant le moment magnétique au nombre d'électrons célibataire est :

$$\mu_s = \sqrt{4S(S + 1)} \mu_\beta$$

$$S = \frac{n}{2}$$

$$\mu_s = \sqrt{n(n + 2)} \mu_\beta$$

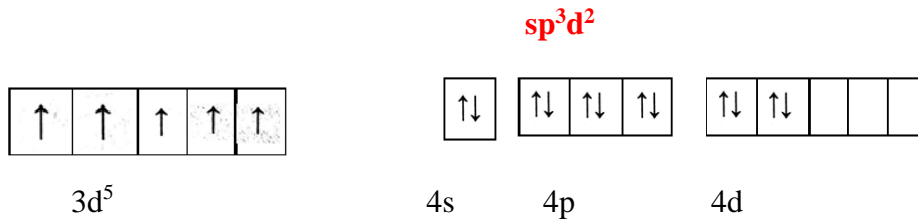
avec n = nombre d'électrons célibataires

N.C.	Hybridation	Géométrie
2	sp	linéaire
3	sp ²	Trigonale plan
4	sp ³	Tétraédrique
4	dsp ²	Plan -carré
5	dsp ³ , d ³ sp	Bipyramide - trigonale
5	d ² sp ² , d ⁴ s	Pyramide base carré
6	d ² sp ³ , sp ³ d ²	Octaédrique

Exemples :

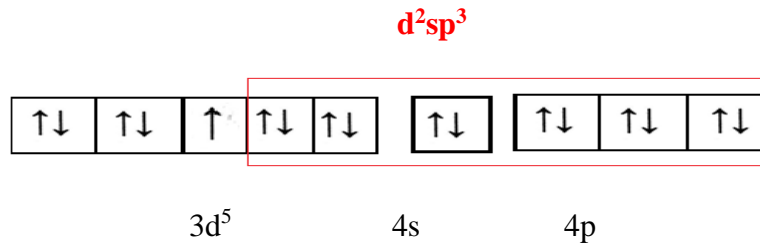
L'ion Fe^{3+} ($3d^5$) présente deux types d'hybridation :

a- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ → utilisation des niveaux 4s, 4p et 4d de l'atome de Fe ⇒ 6 orbitales hybrides pour avoir la coordination octaédrique : sp^3d^2 . Le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est dit complexe à orbitales externes ou complexes à spin libres ou à spin fort.



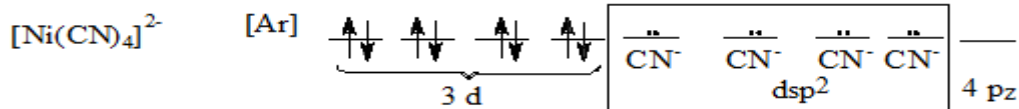
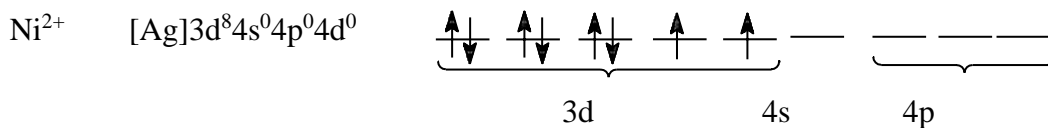
5 e célibataires $\mu = 5.92 \mu_\beta$ Paramagnétique

b- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ → utilisation des orbitales 3d



1 e célibataire $\mu = 1.73 \mu_\beta$ paramagnétique

• **Coordinnence 4** : $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

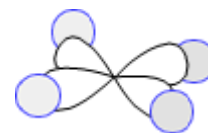


Hybridation dsp^2 ⇒ géométrie plane – carrée

$\mu = \sqrt{0(0 + 2)} \mu_\beta = 0$ ⇒ complexe diamagnétique

$[\text{Pb}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightarrow$ Hybridation $\text{dsp}^2 \Rightarrow$ géométrie plane – carrée

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightarrow$ Hybridation $\text{dsp}^2 \Rightarrow$ géométrie plane – carrée



Remarque : Cette théorie rend compte des propriétés magnétiques et de la géométrie mais ne permet pas d'expliquer la couleur des complexes.

III. Théorie du champ cristallin

Les propriétés physiques les plus remarquables des composés de coordination sont leur couleur et leur magnétisme. La théorie du champ cristallin permet d'étudier ces propriétés, ainsi que les stabilités parfois différentes de ces composés.

C'est une théorie purement électrostatique. La charge négatif de ligand chargé ou le dipôle des molécules polaire créent un champ électrostatique autour de l'atome central, les orbitales atomique du métal sont très influencés par l'environnement externe. La perturbation crée par l'approche des ligands entraîne un levé de dégénérescence des cinq orbitales d.

III. 1 Champ octaédrique

La symétrie la plus répandue dans les complexes est celle de l'octaèdre. Les ligands disposés symétriquement autour d'un ion métallique central, le long des axes x, y et z, lèvent la dégénérescence des cinq orbitales **d**. Ces orbitales **d** se séparent en deux groupes, celles d'énergie plus élevée: $\mathbf{d}_{x^2-y^2}$ et \mathbf{d}_{z^2} et celles d'énergie plus basse: \mathbf{d}_{xy} , \mathbf{d}_{xz} et \mathbf{d}_{yz} .

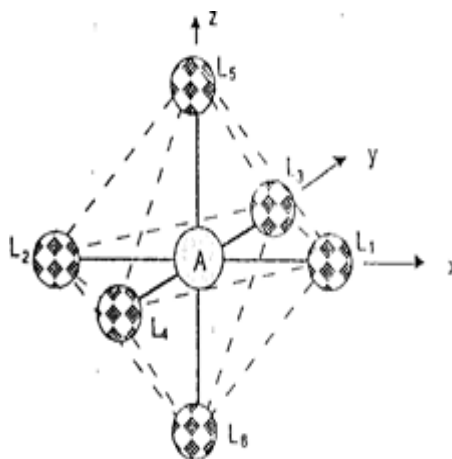


Figure 2. Environnement octaédrique AL_6 .

Les cinq orbitales d du cation central A^{n+} ne sont alors plus équivalentes vis-à-vis des 6 ligands L_i (Fig 3).

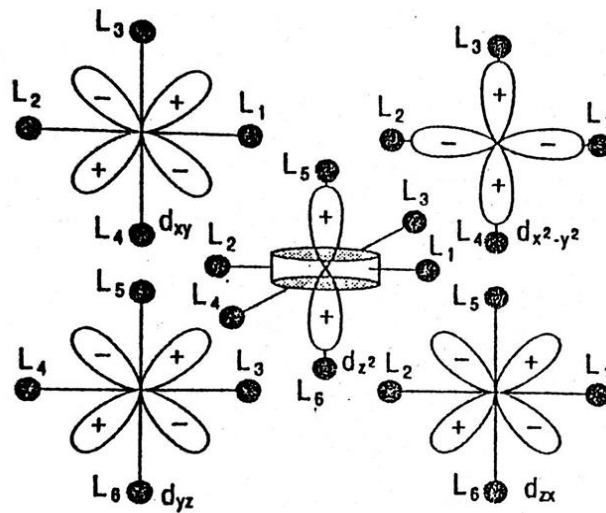


Figure 3. Orientation des orbitales d vis-à-vis des ligands.

~ Des deux orbitales relatives au plan xOy , l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ qui pointe vers les ligands, va être soumise, de leur part, à une répulsion coulombienne si elle renferme l'électron d : le niveau énergétique correspondant sera **déstabilisé**. Pour des raisons énergétiques (conservation de l'énergie du système, cela entraîne par voie de conséquence une **stabilisation** du niveau d'énergie relatif à la seconde orbitale du plan, d_{xy} .

~ L'orbitale d_{z^2} qui pointe elle aussi vers les ligands, subira une répulsion qui se montre équivalente à celle de $d_{x^2-y^2}$, dans la mesure où toutes les distances cation-ligand sont égales. Elles engendrent ensemble un **niveau déstabilisé e_g** doublement dégénéré (Figure 4).

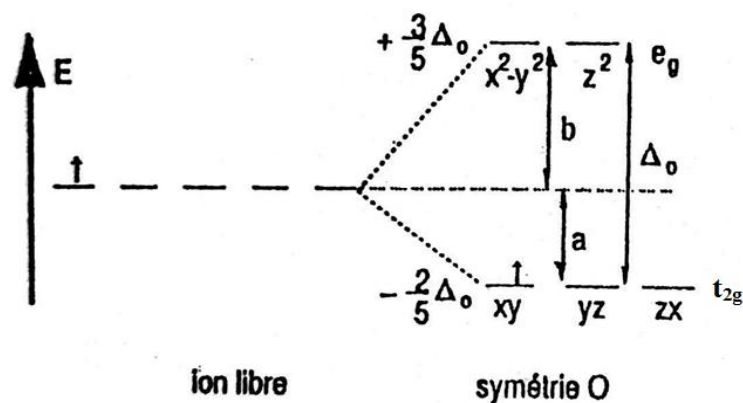


Figure 4. Influence d'un champ octaédrique.

Remarque:

Le symbolisme t_{2g} et e_g est celui de la théorie mathématique des groupes; il signifie que les orbitales d concernées ont strictement les propriétés de symétrie des opérateurs de même nom dans ce modèle.

Soient respectivement a et b les déplacements des niveaux t_{2g} et e_g par rapport au niveau de référence correspondant à l'ion libre, l'éclatement du champ cristallin Δ_0 , mesurant la séparation finale des niveaux t_{2g} et e_g . La conservation de l'énergie, évoquée plus haut, se traduit par le fait que l'énergie gagnée par les orbitales du niveau t_{2g} est compensée par la perte d'énergie des orbitales du niveau e_g (règle du barycentre). Cela permet d'écrire un système d'équations du premier degré à deux inconnues :

$$\begin{cases} a + b = \Delta_0 \\ -3a + 2b = 0 \end{cases}$$

Dont la résolution donne : $a = 2/5 \Delta_0$

$$b = 3/5 \Delta_0$$

$t_{2g} \Rightarrow$ état triplement dégénéré, contient les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}

$e_g \Rightarrow$ état doublement dégénéré, contient les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2

La lettre g indique que la symétrie considérée (l'octaèdre) possède un centre d'inversion.

Δ_0 (ou $10 d_q$) c'est la mesure de la levée de dégénérescence dans le champ des ligands; l'énergie correspondante est exprimée en eV ; kcal. mole⁻¹ ou cm⁻¹.

La valeur de Δ_0 dépend de l'intensité de l'interaction entre les ligands et les électrons d de l'ion. Pour les complexes octaédriques, Δ_0 est de l'ordre de 25 à 100 kcal. mole⁻¹ suivant la nature de l'ion métallique et celle des ligands.

N.B : la notation $10d_q$ provient du fait que cette énergie est mesurée par spectroscopie optique.

III. 2 Champ tétraédrique

L'ion métallique est cette fois placé au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par des ligands L_i , ce tétraèdre est inscrit dans un cube (figure 5).

Aucun des 5 orbitales atomique ne pointe en direction des L_i .

- ❖ $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} pointent avec le milieu des faces à une distance $d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ de ligand.
- ❖ d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} pointent au milieu des arêtes à une distance $d = a/2$.

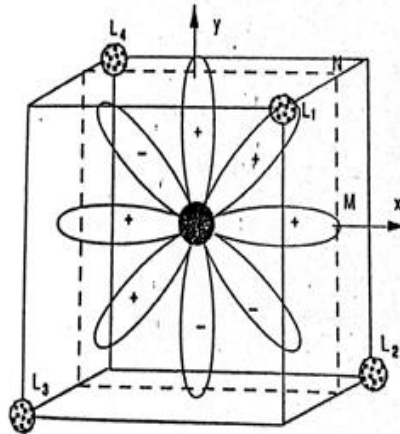


Figure 5. Environnement tétraédrique AL_4 .

Comme dans le cas précédent, les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} jouent le même rôle : elles vont former un niveau e qui est **doublement dégénéré**.

Pour les mêmes raisons de symétrie, les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} vont constituer un **niveau t_2** , qui est **triplement dégénéré** (la disparition de l'indice g dans les deux ensembles par rapport au champ octaédrique traduit conventionnellement l'absence d'un centre de symétrie dans le tétraèdre, contrairement à l'octaèdre).

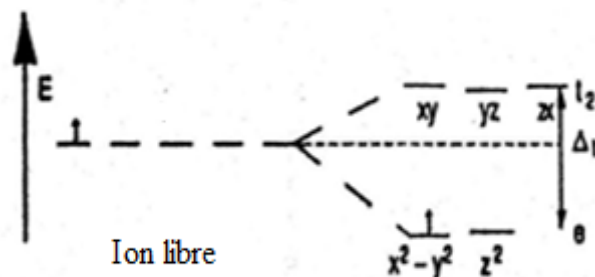


Figure 6. Influence d'un champ tétraédrique

L'axe de l'orbitale d_{xy} (qui passe par N) se trouve à la distance $NL_1 = a/2$ du ligand L_1 , celui de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ (qui passe par M) est, lui, à la distance $ML_1 = a\sqrt{2}/2$. Étant plus proche du ligand, l'orbitale d_{xy} fera l'objet d'une répulsion électronique de la part de L_1 , si elle renferme l'électron. Il en résulte alors une **déstabilisation** du niveau d'énergie correspondant, ce qui provoque en retour la **stabilisation** de celui qui est lié à l'orbitale $d_{x^2-y^2}$.

Ainsi le niveau t_2 sera déstabilisé et le niveau e stabilisé, ce qui provoque une inversion des niveaux par rapport au champ octaédrique.

Comme aucune orbitale d ne pointe ici directement vers les ligands, la répulsion sera donc plus faible ; l'**éclatement** Δ_t du champ cristallin tétraédrique est, par suite, inférieur à celui observé en champ octaédrique. Dans la pratique, une bonne approximation consiste à admettre que :

$$\Delta_t = 4/9 \Delta_0$$

III. 3 Complexes carrés

Sous l'action du champ exercé par des ligands se trouvant sur les axes x et y d'un ion central, l'énergie de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est fortement augmentée.

L'énergie libérée lors du passage d'un électron de cette orbitale vers l'orbitale d_{xy} est du même ordre de grandeur que dans le cas d'un champ octaédrique de même intensité. La tendance marquée par les ions d^8 (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) à former des complexes carrés est due au fait que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, très fortement déstabilisée, peut ne pas être occupée; une énergie importante est ainsi libérée quand l'électron, quittant l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, tombe sur le niveau d_{xy} (Fig. 7).

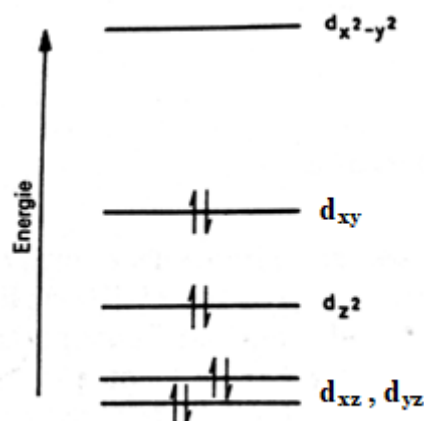


Figure 7. Occupation des orbitales d dans un complexe carré de $Pd(II)$.

III. 4 Energie de Stabilisation du Champ Cristallin

L'Energie de Stabilisation du Champ Cristallin (ESCC, ou en anglais Ligand Field Stabilisation Energy LFSE) comme la différence d'énergie des électrons **d** entre l'ion en champ électrostatique sphérique et en champ octaédrique. Cela permet de comparer (avec beaucoup de précautions) des configurations électroniques entre elles, pour des complexes comportant le même nombre de ligands.

On va considérer qu'un électron occupant une O.M. **t_{2g}** dans un octaèdre est stabilisé par rapport à l'ion métallique en champ sphérique. L'énergie gagnée en stabilisant cet électron depuis une O.A. **d** vers une O.M. **t_{2g}** est appelée ESCC. Elle vaut $-2/5 \Delta_0$. Dans le cas où un électron occupe une O.M. **e_g**, il est déstabilisé par rapport à l'ion libre de $+3/5 \Delta_0$. Il s'ensuit qu'en fonction de la configuration électronique, l'ESCC vaudra :

Configuration électronique **t_{2g}^xe_g^y**

$$\text{ESCC} = (-2/5.x + 3/5. y) \Delta_0$$

III. 5 Facteurs influençant la grandeur Δ

III-5-1 Symétrie du complexe

Les deux premiers exemples précédents démontrent que la symétrie du polyèdre de coordination dans lequel est enfermé le cation joue un rôle très important sur la valeur de Δ . Cette remarque est générale ; elle conduit même dans certains cas à séparer les uns des autres chacun des 5 niveaux d.

Un cas important est celui de l'allongement de l'octaèdre selon un de ses axes A₄ (Oz, par exemple) : l'octaèdre déformé (symétrie Q) prend alors une symétrie quadratique ($c/a > 1$) au lieu de la symétrie cubique. Il en résulte un éclatement des niveaux **t_{2g}** et **e_g** conduisant à une stabilisation des niveaux contenant z (figure 8). L'énergie des sous-niveaux ainsi créés se calcule en appliquant la règle du barycentre aux éclatements Δ_1 et Δ_2 relatifs aux niveaux **t_{2g}** et **e_g**.

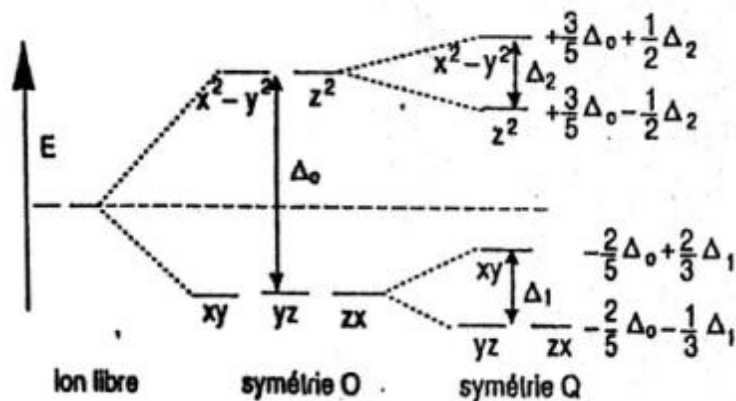


Figure 8. Eclatement quadratique

La valeur des Δ_i , qui se détermine à partir des spectres d'absorption optique, s'exprime en nombre en termes d'énergie (en : eV ou en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), tiré de la relation de Planck :

$$\Delta E = hc/\lambda$$

III-5-2 Nature de l'ion central

Des complexes isostructuraux de métaux de transition différents, mais faisant tous intervenir le même ligand L, présentent des valeurs différentes de Δ .

a- Au sein d'une même colonne, Δ augmente lorsque Z croît (déplacement vers le bas) :

$$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \quad \Delta_0 = 11000 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \quad \Delta_0 = 25000 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{W}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \quad \Delta_0 = 30000 \text{ cm}^{-1}$$

b- Dans une ligne donnée, Δ diminue avec Z (déplacement vers la droite) :

$$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \quad \Delta_0 = 11000 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \quad \Delta_0 = 8000 \text{ cm}^{-1}$$

III-5-3 Charge de l'ion central

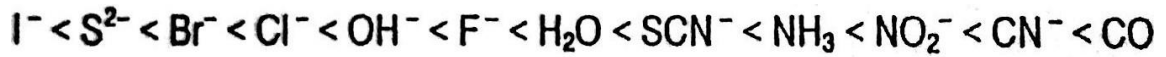
L'éclatement du champ cristallin Δ augmente avec la charge de l'ion central par suite d'une diminution de l'effet d'écran des électrons :

$$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \quad \Delta_0 = 11000 \text{ cm}^{-1}$$

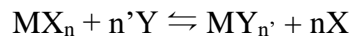
$$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \quad \Delta_0 = 20500 \text{ cm}^{-1}$$

III-5-4 Nature du ligand

Un certain nombre de ligands usuels ont pu être classés en fonction de l'intensité du champ cristallin qu'ils engendrent avec le même ion de transition. Leur ordre de classement constitue la série spectrochimique.



Cette série est d'une importance capitale. En effet l'équilibre :

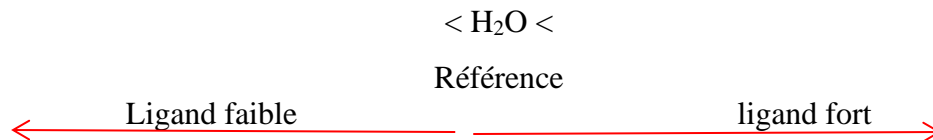


Est déplacé vers la droite, si $Y > X$.

Ainsi, le chlorure de titane $TiCl_3$, introduit en solution aqueuse, donne spontanément l'ion hexaaquatitane (III) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Ce dernier est à son tour déplaçable par l'ammoniac NH_3 pour former l'ion hexaamminetitane (III) $[Ti(NH_3)_6]^{3+}$.

Les ligands dont Δ est inférieur à celle de H_2O sont appelées ligands faibles \Rightarrow créés un champ faible.

Les ligands dont Δ est supérieur à celle de H_2O sont appelées ligands fort.



Pour quantifier l'évolution de $\Delta = f(X, T)$, on introduit une échelle :

$$\Delta_0 = 10 \Delta_q = f_X \cdot g_T$$

Δ_q : l'unité de CC

H_2O étant comme référence : $f_{H_2O} = 1$; $f_{Br^-} = 0.7$; $f_{CN^-} = 1.7$

g_T : données par les tables pour divers ions et divers environnement

Remarque

Δ dépend de la nature du métal et des ligands $\Delta = f(T, X)$

T : éléments de transition

X : nature du ligand

IV. Application de la théorie du champ cristallin

IV.1 Stabilité relative des structures

La coordinence dans les composés solides va de 2 à 12. Les plus courants sont 4 et 6. Or la stabilité d'un composé est liée à son $\Delta H_{\text{rét}}$. Plus $\Delta H_{\text{rét}}$ est grand, plus le composé est stable.

La coordinence des ions est proportionnelle à la taille de l'élément T.

$r^+/r^- = r_T/r_X$ dépend de la coordinence, ce rapport est insuffisant pour déterminer le site occupé, donc on tient compte aussi de l'E.S.C.C.

Il faut dans un premier temps calculer le terme E.S.C.C. relatif à chacun des deux sites O et T en fonction du nombre y d'électrons d , et ce, dans l'hypothèse du respect de la première règle de Hund.

Dans l'échelle des énergies, le niveau $E = 0$ coïncide avec la position des niveaux dans l'ion libre (avec $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_0$)

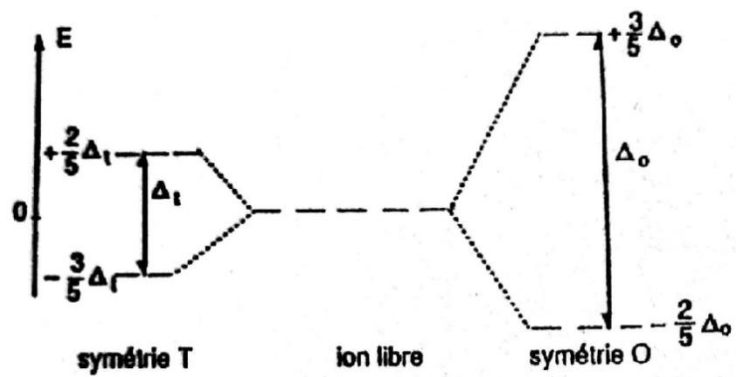


Figure 9. Energie des niveaux d

L'énergie E.S.S.C, pour une configuration d^y , donnée, se calcule en faisant la somme de toutes les E.S.C.C. individuelles :

$$E.S.C.C. (d^y) = \sum_{i=1}^y (E.S.S.C)_i$$

y	E.S.S.C. en site O	E.S.S.C. en site T
0	0	0
1	$-2/5 \Delta_0 = -18/45 \Delta_0$	$-3/5 \Delta_t = -12/45 \Delta_0$
2	$-4/5 \Delta_0 = -36/45 \Delta_0$	$-6/5 \Delta_t = -24/45 \Delta_0$
3	$-6/5 \Delta_0 = -54/45 \Delta_0$	$-4/5 \Delta_t = -16/45 \Delta_0$
4	$-3/5 \Delta_0 = -27/45 \Delta_0$	$-2/5 \Delta_t = -8/45 \Delta_0$
5	0	0
6	$-2/5 \Delta_0 = -18/45 \Delta_0$	$-3/5 \Delta_t = -12/45 \Delta_0$
7	$-4/5 \Delta_0 = -36/45 \Delta_0$	$-6/5 \Delta_t = -24/45 \Delta_0$
8	$-6/5 \Delta_0 = -54/45 \Delta_0$	$-4/5 \Delta_t = -16/45 \Delta_0$
9	$-3/5 \Delta_0 = -27/45 \Delta_0$	$-2/5 \Delta_t = -8/45 \Delta_0$
10	0	0

Tableau 1. Energie de stabilisation du champ cristallin de configuration d^y

A l'aide de la relation $\Delta_t = 4/9 \Delta_0$, il vient que pour toutes les configurations, autres que d^0 , d^5 et d^{10} , l'énergie de stabilisation est, en valeur absolue, la plus grande pour la symétrie octaédrique. En conséquence, sauf pour les configurations indifférentes d^0 , d^5 et d^{10} , un ion d^y occupera préférentiellement un site octaédrique.

La stabilité des spinelles, envisage deux formes : directe $A[BB]X_4$ et inverse $B[AB]X_4$. La théorie du champ cristallin, appliquée à deux spinelles oxygénée voisins Mn_3O_4 et Fe_3O_4 , permet d'en déterminer la répartition cationique thermodynamiquement

Structure Fe_3O_4 :

$Fe^{2+}[Fe^{3+}Fe^{3+}]O_4$ Forme direct

$Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ Forme inverse

Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} correspondant à des configurations d^6 et d^5 .

$$\begin{aligned} \text{E.S.S.C (d)} &= Fe^{2+}(T) + Fe^{3+}(O) + Fe^{3+}(O) = d^6(T) + d^5(O) + d^5(O) \\ &= -12/45 \Delta_0 + 0 + 0 = -0.27 \Delta_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{E.S.S.C (i)} &= Fe^{3+}(T) + Fe^{2+}(O) + Fe^{3+}(O) = d^5(T) + d^6(O) + d^5(O) \\ &= 0 - 2/5 \Delta_0 + 0 = -2/5 \Delta_0 = -0.40 \Delta_0 \end{aligned}$$

$$|\text{E.S.S.C (i)}| > |\text{E.S.S.C (d)}| \Rightarrow Fe_3O_4 \text{ est un spinelle inverse.}$$

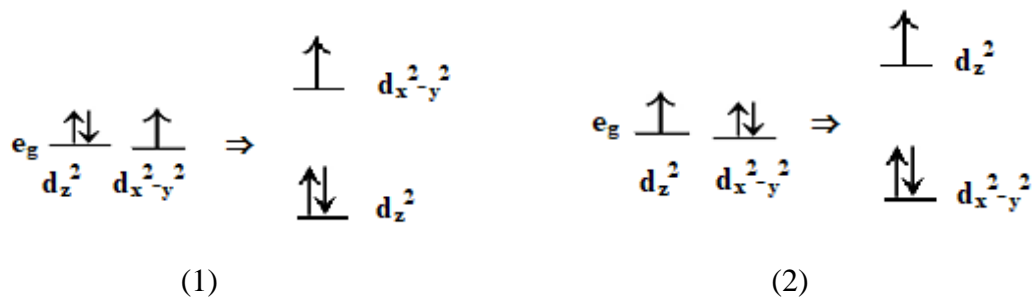
IV.2 Effet Jahn – Teller

Le théorème publié de Jahn-Teller stipule que si la configuration électronique à l'état fondamental d'une molécule non-linéaire présente une dégénérescence orbitalaire, la molécule subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule". Un niveau électronique fondamental dégénéré.

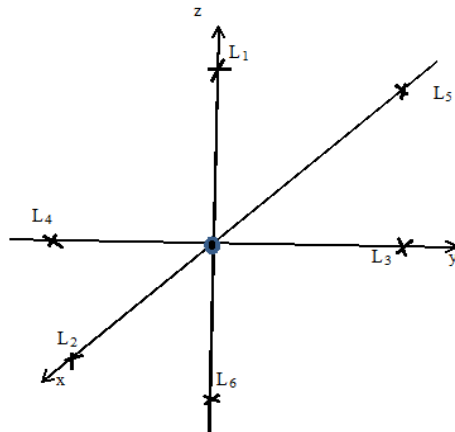
Cet effet n'existe que lorsqu'il y a un nombre impair d'électrons dans les orbitales e_g , les deux orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 sont occupés inégalement).

$$\begin{array}{lll}
 d^4 & t_{2g}^3 e_g^1 & \text{(B.S)} \\
 d^7 & t_{2g}^6 e_g^1 & \text{(H.S)} \\
 d^9 & t_{2g}^6 e_g^3 & \text{C'est le plus intéressant.}
 \end{array}$$

On aura deux possibilités :



La majorité de cas connus correspondent au premier cas ou on aura deux fois plus d'électrons sur d_z^2 que sur $d_{x^2-y^2}$. A partir d'un complexe **octaédrique**, si l'on déforme celui-ci en éloignant progressivement L_1 et L_6 suivant oz , les ligands suivant le plan xoy vont s'approcher d'avantage de l'atome central M^{n+} , cela entraîne un accroissement de l'énergie des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} à cause de la répulsion qui deviendra forte avec les ligands. Par contre, le long de Oz , dans les plans xOz et yOz , les orbitales d vont subir une répulsion faible des ligands L_1 et L_6 , donc stabilisation de l'En de l'orbitale d_z^2 avec un léger diminution de l'énergie des orbitales d_{xz} et $d_{yz} \Rightarrow$ il y'a dégénérescence des niveaux.



Cas d'un ion d^{10} : la distribution est sphérique.

Si on enlève un électron à $d_{x^2-y^2}$; l'ion perd sa symétrie sphérique de telle sorte que le noyau est protégé dans la direction x et y que la direction z.

Lorsque la distorsion est très grande, et lorsque L_1 et L_6 sont infiniment éloignés sur oz, le complexe devient plan carré.

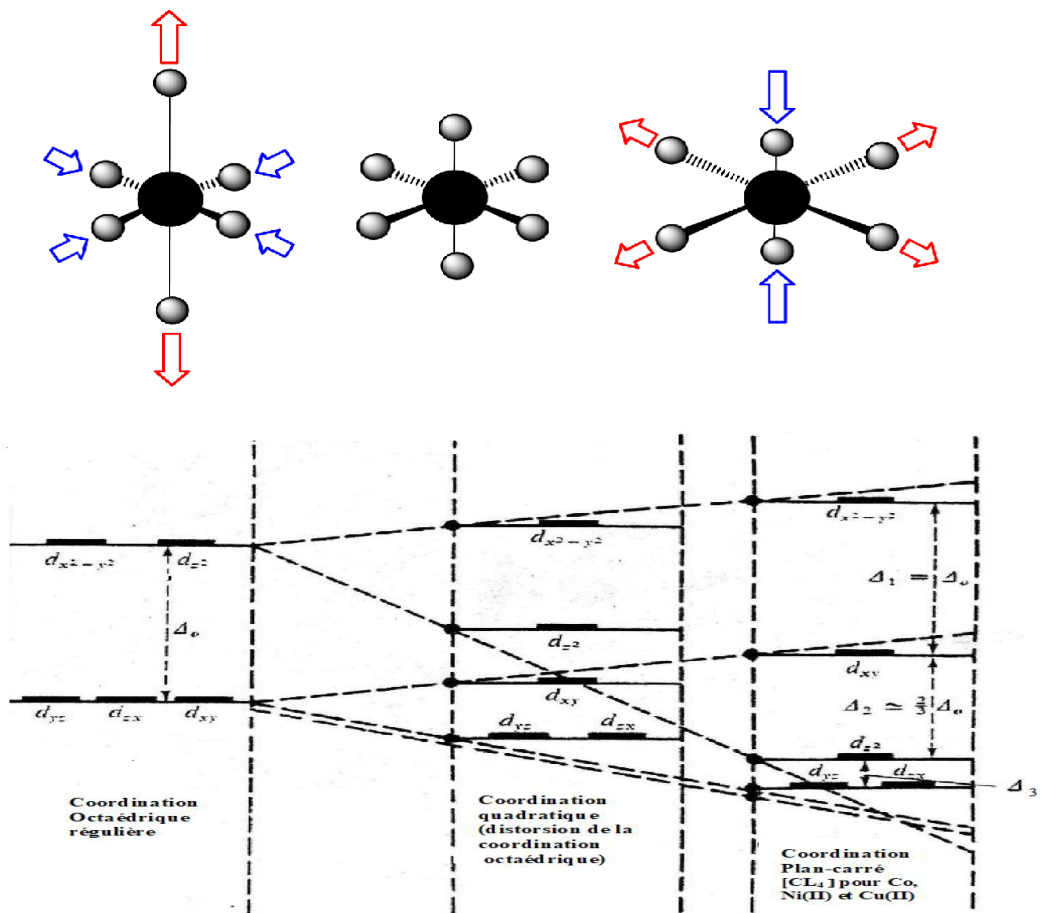
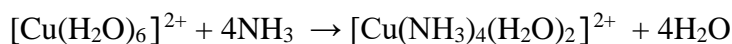
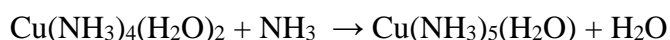


Figure 10. Relation entre niveaux d'énergies et dédoublement des orbitales d pour différentes coordination des métaux de la première transition

Dans le cas de complexes tels que $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ qui existe dans les solutions de sel de cuivre (II). 4 molécules sont à la même distance dans le plan xOy et les 2 autres à une distance légèrement plus grande sur l'axe Oz, elles sont donc plus faiblement liées que les quatre précédentes.



NH_3 se fixe mal sur les deux derniers.



$$K_s = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{NH}_3]} \Rightarrow \text{Constante de stabilité est faible.}$$

L'ion complexe octaédrique déformé : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, avec les quatre N de NH_3 à 2.05 Å de Cu^{2+} , un O de H_2O à 2.5 Å et un O de H_2O à 3.37 Å. Ce qui correspond à une distorsion dissymétrique suivant Oz.

IV.3 couleur des complexes

Le succès de la théorie du champ cristallin et l'importance qu'elle a prise par rapport à la théorie de la liaison de valence réside dans l'interprétation de la couleur des ions complexes des métaux de transition.

En effet le dédoublement des orbitales **d** en niveaux présentant des différences d'énergie relativement faibles permet l'excitation d'un électron du niveau inférieur au niveau supérieur par absorption de lumière visible, et le complexe apparaît, par suite, coloré.

Cas de : $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ composé paramagnétique/couleur violette

Ti^{3+} est un ion d^1 , dont la structure pour la forme de complexe à champ faible. Lorsque la solution absorbe la lumière visible, il est donc promu à un état excité d'énergie supérieure à l'énergie à l'état normal de la quantité, $\Delta_0 \approx 20000 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à un maximum du coefficient d'absorption molaire ϵ pour $\lambda = 1/20000 \text{ cm} = 0,5 \mu$, où l'échelle inférieure correspond au nombre d'onde $1/\lambda$ en cm^{-1} et l'échelle supérieure à la longueur d'onde en μ .

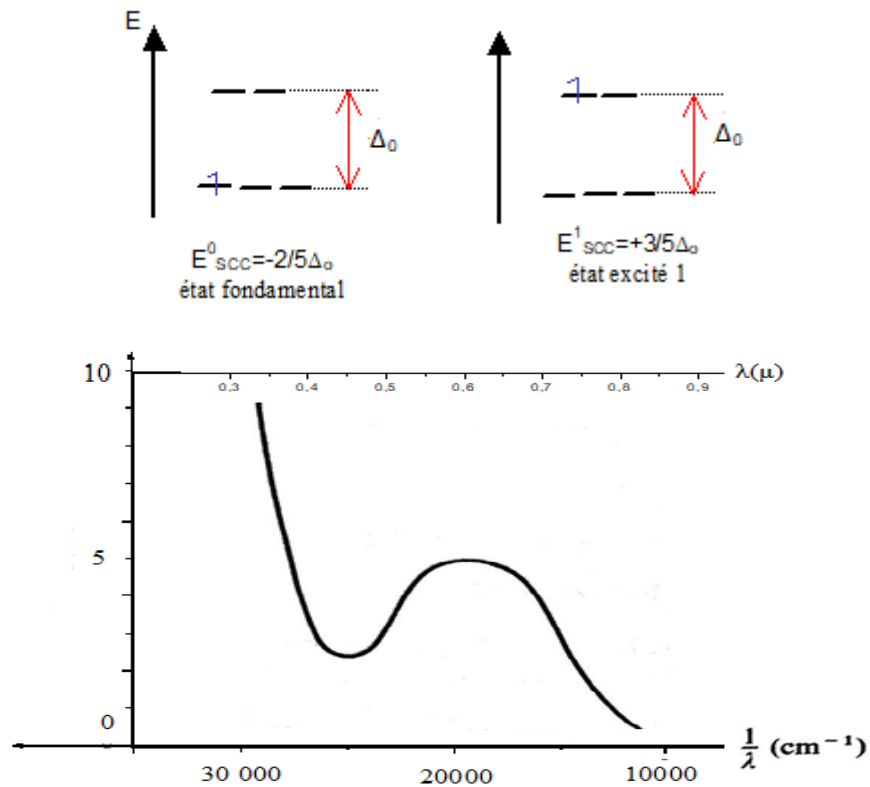


Figure 11. Spectre d'absorption de l'ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Il suffit en effet d'écrire que le quantum d'énergie absorbé est :

$$\Delta_0 = h \frac{c}{\lambda} = hc \left(\frac{1}{\lambda} \right) :$$

Donc, en unité cm^{-1} $|\Delta_0| \text{ en } \left| \frac{1}{\lambda} \right|$

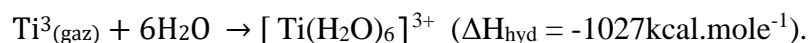
L'énergie nécessaire à la transition **d-d** peut être calculée en kcal.mole^{-1}

$$1 \text{ cm}^{-1} \approx 12,07 \text{ joule/mole}$$

C'est-à-dire : $\frac{12,07}{4,183 \cdot 5 \cdot 10^3} \approx 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ kcal.mole}^{-1}$

$$\Delta_0 \approx 20\,000 \text{ cm}^{-1} \text{ est donc } \approx 20\,000 * 2,86 \cdot 10^{-3} = 57,2 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

Qui est de l'ordre de grandeur des énergies moyennes de liaison chimique, mais cependant faible par rapport à l'énergie d'hydratation du complexe.



La solution aqueuse absorbant la lumière rouge, transmet du bleu et du rouge et apparaît par suite violette. Les phénomènes et leur interprétation sont plus complexes pour les autres systèmes de configuration d^{k+1} .

V. Théorie des orbitales moléculaires (LCAO)

La théorie LCAO appliquée aux complexes est globalement la même que celle utilisée pour les molécules simples. Nous appliquerons la méthode générale de formation des O.M par recouvrement des O.A (ou de combinaisons linéaires d'O.A. ayant la symétrie requise) entre les O.A de l'atome central et des ligands L.

Cette méthode comporte trois étapes :

1^{ère} étape : on recherche les OA de valence des atomes formant la molécule que l'on veut étudier. Pour un métal de transition de la quatrième période, les orbitales atomiques de valence sont les orbitales 3d, 4s et 4p. Les ligands peuvent avoir des orbitales de valence de type σ et de type π ; par exemple, dans le cas du fluor, l'orbitale de valence σ est formée des orbitales 2s et $2p_z$ de l'atome, les orbitales de valence π des orbitales $2p_x$ et $2p_y$.

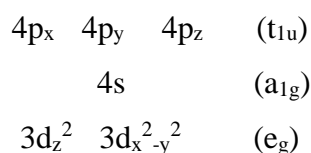
Dans le cas des complexes des métaux, de la première transition on a 9 orbitales de valence

- a- Six de ces orbitales d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, s, p_x , p_y et p_z ont leurs lobes orientés suivant les axes Ox, Oy et Oz, elles sont adéquates aux liaisons σ .
- b- Trois de ces orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} sont au contraire convenablement orientées pour l'établissement de liaison π (p_x , p_y et p_z peuvent donner aussi des liaisons σ).

D'autre part chacun des six ligands L doit disposer d'une orbitale σ (H_2O , NH_3). Ces orbitales individuelles σ doivent être combinées linéairement pour obtenir 6 orbitales <de symétrie>, chacune étant élaborée de façon à recouvrir effectivement une des six O.A. de l'atome central adéquate à la liaison σ .

De même, si le ligand possède des orbitales π on les combinera linéairement pour obtenir des orbitales «symétries » de façon à recouvrir effectivement les orbitales π de l'atome central et en déduire les O.M. liantes et antiliantes* correspondantes.

2^{ème} étape : on construit les combinaisons linéaires de ces orbitales atomiques de valence. Pour cela il faut connaître la symétrie du squelette moléculaire. Les orbitales de valence de type σ , classées d'après leurs propriétés de symétrie, sont les suivantes pour un complexe octaédrique :



3ème étape : on dispose dans un diagramme d'énergie les O.M par ordre croissant de leurs énergies d'interaction coulombienne et d'échange par application des 3 règles suivantes :

- a. On prend comme ordre des énergies d'interaction coulombienne l'ordre des orbitales :

$$\sigma_{\text{ligand}} < \pi_{\text{ligand}} < 3d < 4s < 4p$$

Les valeurs correspondant aux orbitales des ligands sont les plus faibles parce que le ligand est plus électronégatif que le métal.

b. Le pourcentage de mélanges des orbitales atomiques du métal et des orbitales des ligands dans les O.M est proportionnel au recouvrement des O.A du métal avec les orbitales des ligands et inversement proportionnel à la différence de leurs énergies d'interaction coulombienne.

c. Les O.M. liantes de type σ sont plus stables que les O.M liantes de type π et les orbitales antiliantes σ^* sont moins stables que les orbitales antiliantes π^* .

Exemple de coordination octaédrique : $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Dans le cas du ligand H_2O , mauvais donneur d'électrons π , on considère que pour $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, les O.A. d_{yz} , d_{zx} , d_{xy} sont non liantes. Les trois orbitales moléculaires qu'elles constituent au même niveau, sont donc dégénérées.

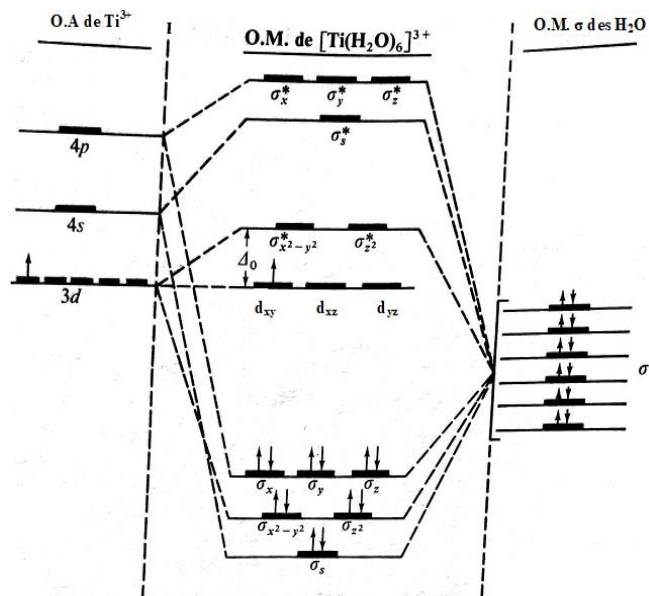


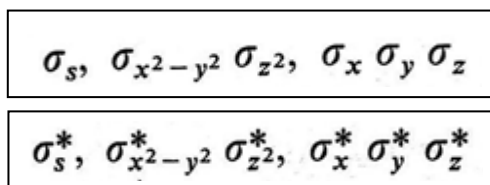
Figure 12. diagramme des énergies relatives des OM de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Dans le cas de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, σ de H_2O est plus stable que toute autre orbitale de valence de Ti. Ceci est presque général pour les complexes métalliques et les O.M. de valence σ des ligands sont plus stables que les O.A. de valence correspondantes du métal central. D'autre part, l'ordre d'énergie croissante pour les O.A. des métaux de transition est toujours :

$$nd < (n + 1)s < (n + 1)p$$

Le diagramme montre :

- 3 O.M. liantes :
- 3 O.M.* antiliantes



Entre ces trois ensembles, les O.M. non liantes d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} , moins stables que les O.M. liantes mais plus stables que les O.M.* antiliantes.

Remarque

La théorie des OM permet d'expliquer la couleur des complexes d'éléments **d** et la modification des propriétés magnétiques en relation avec la différence d'énergie ΔE entre les niveaux des orbitales moléculaires.

Exercices d'applications

Exercice 1

Ecrire les formules des ions complexes ou composés suivants :

Dichlorotétraamminecobaltate (III) de sodium

Dichlorure de hexa-aquacobalt (II)

Triamminetrinitrocobalt (III)

l'ion diamminedicianodichloroferrate (III)

Tetrahydroxo-orate (III) de potassium

Dithiosulfatoargentate (I) de sodium

L'ion di-aquatetrahydroxochromate (III)

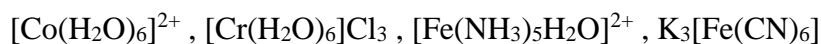
Tetrafluoro-oxochromate (V) de potassium

Trichloro (etilen) platinat (II) de potassium

Chlorure de tetraammindiizotiocianatocobalt (III)

cis-diamminedicloroplatine (II)

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



Exercice 2

L'analyse d'un composé donne les résultats suivants : platine 65 % en masse ; chlore 24 % ; ammoniac 6 % ; eau 6 %.

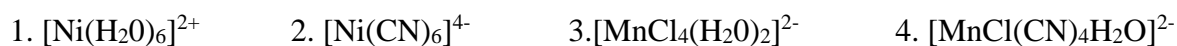
- a. Donner la formule, le nom, la structure des isomères de ce composé.
- b. Pour l'un des isomères (cis) : $\Delta_f G^0_{298} = -396 \text{ kJ mol}^{-1}$; pour l'autre, plus stable (trans) : $\Delta_f G^0_{298} = -402 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculer la constante de l'équilibre $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$.
- c. Le composé cis est mis en solution aqueuse avec une concentration de $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$

Quelles sont les concentrations des 2 isomères à l'équilibre ?

Masse molaire (g/mol) Pt : 195.08 ; Cl : 35.453 ; N : 14.007

Exercice 3

On considère les complexes de coordination suivants :



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

- b) Représenter les différents stéréoisomères possibles pour les complexes 3 et 4.
- c) 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 des ligands à champ faible et CN^- un ligand à champ fort. En déduire le nombre d'électrons non appariés de chaque complexe.

Données - Ni : $Z = 28$ Mn : $Z = 25$

Exercice 4

On considère l'ion complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

a/ Quelle est la géométrie de cet ion complexe ?

b/ Le numéro atomique du cobalt est $Z = 27$.

Quelle est la structure électronique de l'ion Co^{3+} ?

c/ En utilisant la théorie du champ cristallin, préciser la structure électronique de l'ion Co^{3+} dans un complexe formé à partir d'un ligand :

— à champ faible, — à champ fort.

d/ Le moment magnétique de l'ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ est nul. Interpréter ce résultat.

Solutions

Exercice 2

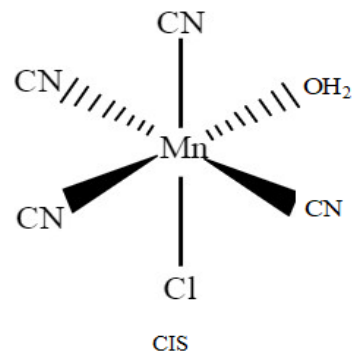
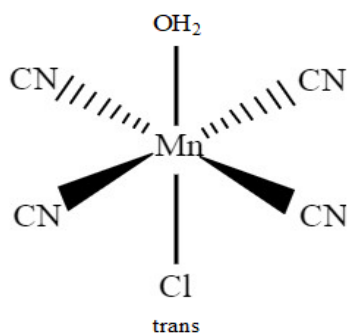
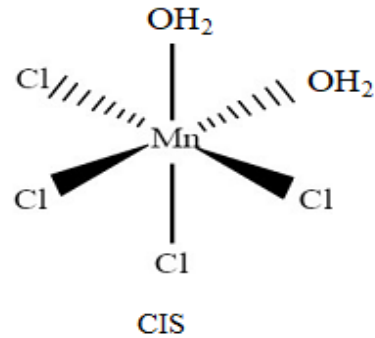
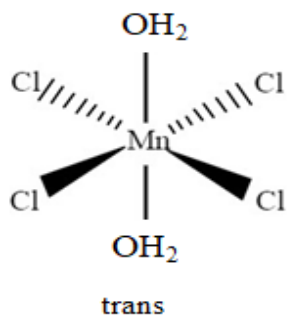
a) Si le composé contient un atome de platine, sa masse molaire est :

$$\frac{100 \times 195}{65} = 300$$

Soit $\frac{24 \times 3}{35.5} = 2$ atomes de chlore ; $\frac{6 \times 3}{17} \approx 1$ molécule NH_3

et $\frac{6 \times 3}{18} = 1$ molécule d'eau

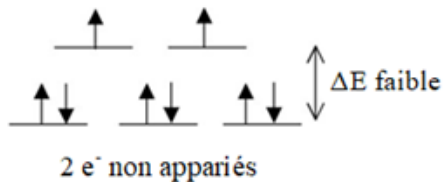
Il s'agit de $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ammineaquadichloro platine II



c) Diagramme de répartition des électrons **d** selon le modèle du champ cristallin

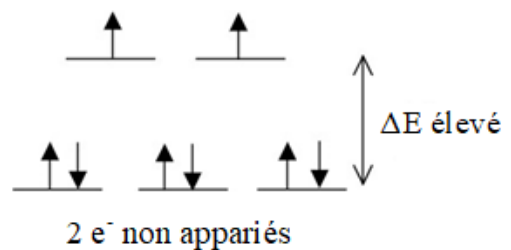
Complexe 1

Ni $Z = 28$ $3d^8 4s^2$



Complexe 2

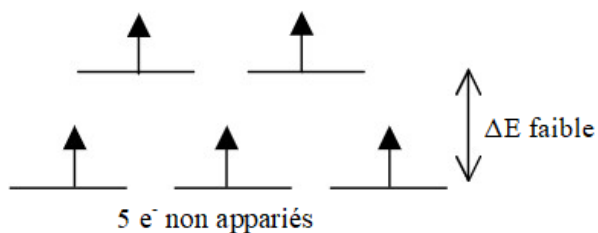
Ni^{2+} $3d^8$



Complexe 3

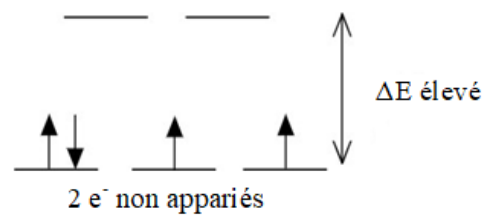
Mn $Z = 25$ $3d^5 4s^2$

Mn^{2+} $3d^5$



Complexe 4

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



Exercice 4

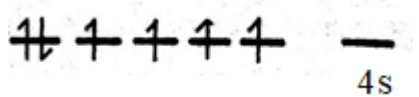
a) Ion complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; ion hexaamminecobalt III

6 ligands autour d'un ion central ML_6

Environnement octaédrique autour de Co^{3+}

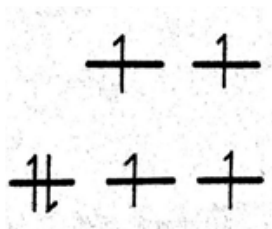
b) Co ($Z=27$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

Co^{3+} la couche externe $3d^6 4s^0$



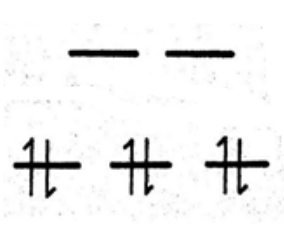
c)

Ligand à champ faible



4 e⁻ célibataires

Ligand à champ fort



Pas d'électrons célibataires

d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ne possède pas de moment magnétique, d'où absence d'électrons célibataires. Par rapport à Co^{3+} , NH_3 se comporte comme un ligand à champ fort.