

## 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 connaît 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)

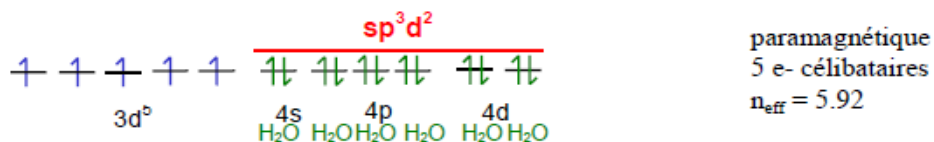
En terme de liaison de valence, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre des **bases de Lewis** (les ligands qui apportent des doublets électroniques) et un **acide de Lewis** (le métal ou l'ion métallique qui possèdent des orbitales vides) avec la formation entre eux d'**une liaison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

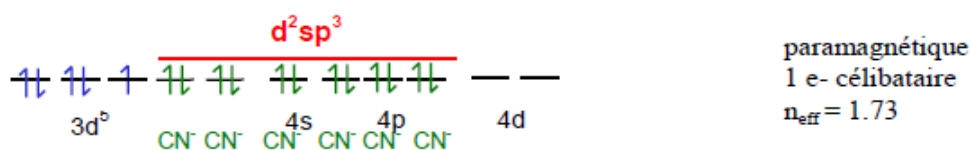
Nombre de coordination	Géométrie	Orbitale hybride	Exemple
2	linéaire	$sp$ (ou $ds$ )	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ou $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	tétraédrique	$sp^3$ (ou $d^3s$ )	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	carré plan	$dsp^2$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	octaédrique	$d^2sp^3$ (ou $sp^3d^2$ )	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

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  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) qui présente deux types d'hybridation :

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  : utilisation des orbitales 4d



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



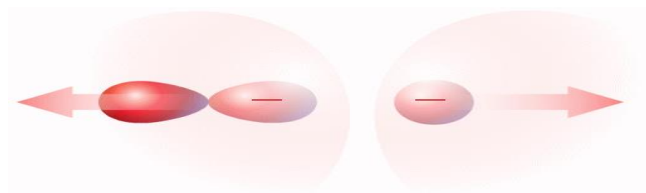
La théorie de la liaison de valence considère que la liaison M-L est essentiellement covalente, elle permet de prévoir les propriétés magnétiques et la géométrie des complexes, mais ne permet pas d'expliquer leur couleur. Elle ne prévoit pas de transition électronique et par conséquent ne permet pas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

### III- THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

#### III-1-Principe

Ce modèle est proposé 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.

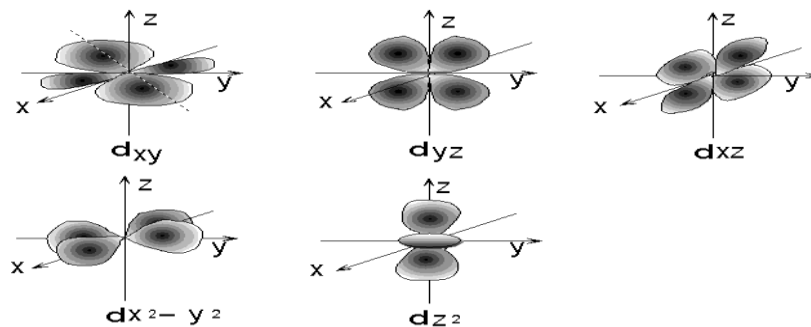


La conséquence sur la déstabilisation de l'ion central est la levée de dégénérescence et le dédoublement des 5 orbitales atomiques en deux séries d'orbitales atomiques.

### 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 :  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ , et  $d_{z^2}$ . Ce sont des orbitales directionnelles formées de quatre lobes excepté l'orbitale  $d_{z^2}$  :

- ✓ Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  ont même symétrie (lobes centrés sur les bissectrices des axes,
- ✓ et les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ , et  $d_{z^2}$  et ont leurs lobes centrés sur les axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$  ; comme c'est représenté ci-dessous.



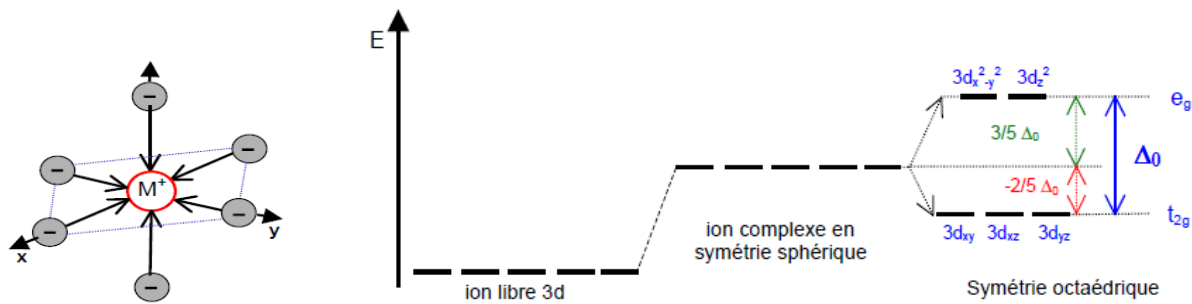
L'importance de la déstabilisation des cinq orbitales  $d$  et la levée de dégénérescence dépend de la forme et de la symétrie du complexe. Elle est évaluée par la différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) et ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ). Elle est 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

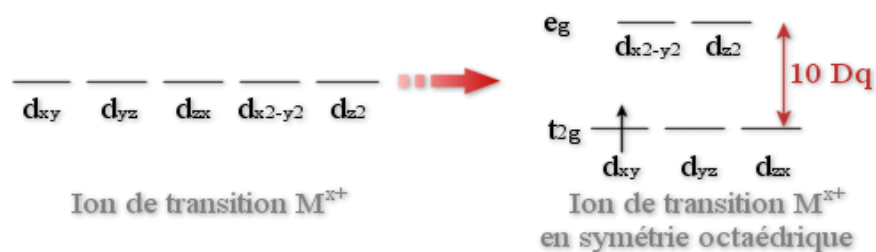
Lorsque les orbitales  $d$  sont dans un champ de symétrie octaédrique. On observe une levée partielle de dégénérescence, trois orbitales  $d$  seront stabilisées et les deux autres seront déstabilisées. La stabilisation ou déstabilisation des orbitales atomiques  $d$  dépend de leurs formes et orientation (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 présentent 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  $-2\Delta_0/5$  par électron. Par contre, l'énergie des orbitales  $e_g$  va monter et la déstabilisation va correspondre à  $+3\Delta_0/5$  par électron.

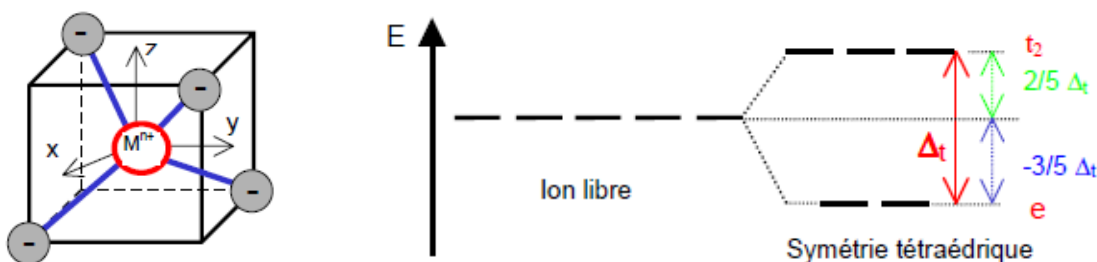
**Exemple** : si l'on admet que l'ion de transition renferme uniquement 1 seul électron d ( $d^1$ ),

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

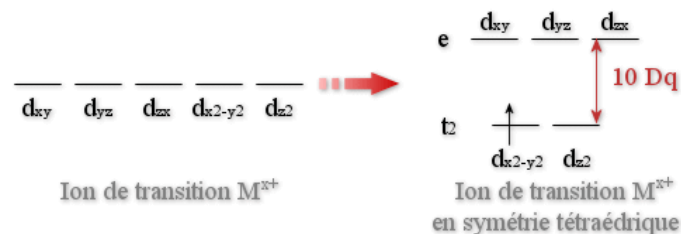
Un tétraèdre peut toujours être inscrit dans un cube. Dans les cas des complexes tétraédriques (**champ tétraédrique**), les ligands sont placés dans les positions entre les axes x, y, z (en réalité ils occupent 4 sommets du cube, voir figure ci-dessous).



La levée de dégénérescence correspondant à l'écart  $\Delta_t$  (énergie de dédoublement des orbitales d pour une symétrie tétraédrique), 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 distributions 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  $t_{2g}^3 e_g^1$  et l'énergie de la stabilisation sera  $ESCC = -3/5\Delta_o$ .

Ou encore directement en fonction de Dq : champ octa

$$ESCC = x(-4Dq) + y(6Dq) + pP \quad , \quad p \text{ étant le nombre de paire déélectrons}$$

Le remplissage de deux façons différentes est possible jusqu'au 7<sup>ème</sup> 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.

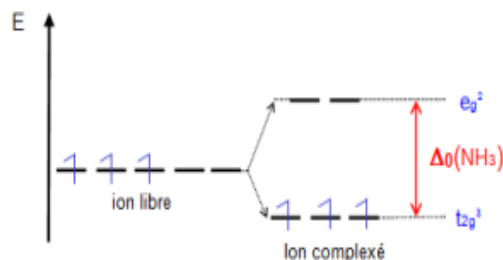
### III-5- Applications :

Calculer l'énergie de stabilisation du champ cristallin des complexes suivants :  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  : l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ),  $[\text{MnF}_6]^{3-}$  : l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ),  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ ) (règle de Hund respectée),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (règle de Hund non respectée),  $[\text{VCl}_4]^-$  : l'ion  $\text{V}^{3+}$  ( $d^2$ ) et  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  : l'ion  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ).

Solutions : Pour une configuration générale  $(t_2g)^x(eg)^y$  :  $\text{ESCC} = x(-2/5 \Delta_o) + y(3/5 \Delta_o)$

- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  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).

$$\text{ESCC} = 3(-2/5 \Delta_o) = -6/5 \Delta_o = -1.2 \Delta_o$$



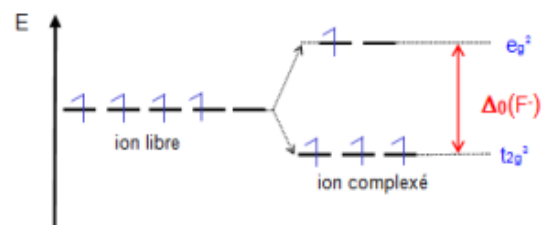
- $[\text{MnF}_6]^{3-}$  : l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  est un  $d^4$ , dans ce cas deux possibilités se présentent :

- ✓ soit l'électron occupe le niveau d'énergie élevée  $eg$ .
- ✓ soit l'électron s'apparie avec un électron de l'une des orbitales  $t_{2g}$ .

**Configuration 1** :  $[\text{MnF}_6]^{3-}$  : sous l'effet du champ octaédrique faible des ligands  $\text{F}^-$ , une levée de dégénérescence des niveaux est observée et le remplissage électronique se fait en respectant la règle de Hund.

$$\text{ESCC} = 3(-2/5 \Delta_o) + 1(3/5 \Delta_o) = -3/5 \Delta_o = -0.6 \Delta_o$$

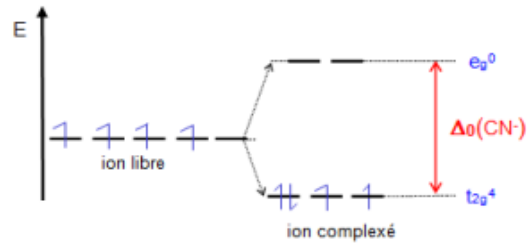
$N_{\text{eff}} = 4.95$  soit 4 électrons célibataires



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

$$E_{SCC} = 4(-2/5 \Delta_o) + 1P = -8/5 \Delta_o + P = -1.6 \Delta_o + P$$

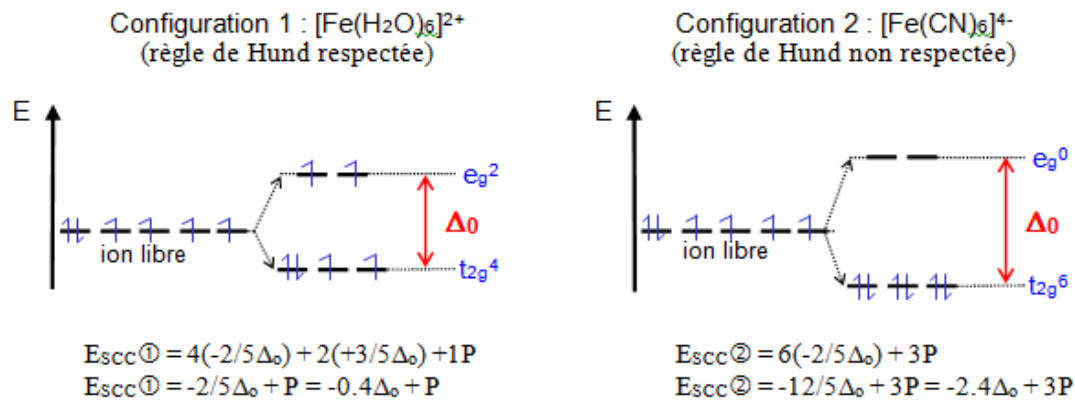
$N_{eff} = 2.92$  soit 2 électrons célibataires



Il faut noter que ce mode de remplissage est observé quand l'énergie nécessaire pour appairer 2 électrons ( $P$ ) dans une orbitale est inférieure à  $\Delta_o$ . 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  $\Delta_o$  et  $P$ .

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



Pour observer la configuration 1, il faut que :  $E_{SCC}(1) < E_{SCC}(2)$  c'est à dire :  $0.4\Delta_o + P < -2.4\Delta_o + 3P$  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  $Fe^{2+} \rightarrow P = 19200 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_o = 33800 \text{ cm}^{-1}$  pour  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ .

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

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

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



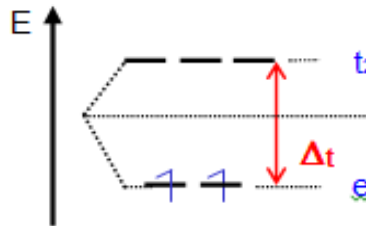
⇒  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  aura la configuration  $(t2g)^6(eg)^0$ , il ne possède pas donc d'électron célibataire et est diamagnétique. ; alors que,  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  aura la configuration  $(t2g)^4(eg)^2$  et il possède 4 électrons célibataires et est paramagnétique.

➤  $[VCl_4]^-$  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  $(e)^x(t2)^y$  :  $ESCC = x (-3/5 \Delta t) + y (2/5 \Delta t)$

$$ESCC = 2(-3/5 \Delta t) - 0 = -6/5 \Delta t$$

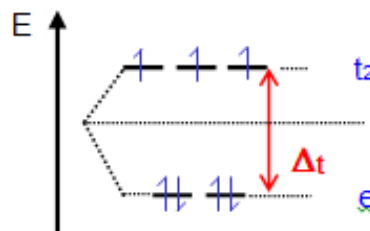
Avec deux électrons célibataires



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

$$ESCC = 4(-3/5 \Delta t) + 3(2/5 \Delta t) = -6/5 \Delta t$$

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 oxydes  $O^{2-}$  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 octaédriques, 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  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a une structure du type spinelle normal, par contre l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a une structure du type spinelle inverse.

Les ions  $\text{O}^{2-}$  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
$\text{Fe}^{2+}$	octaédrique tétraédrique $-3/5\Delta_t$	$-2/5\Delta_o$ $= -12/45\Delta_o$
$\text{Fe}^{3+}$	octaédrique tétraédrique	$0\Delta_o$ $0\Delta_o$

✓ Pour le spinelle **directe**, on a donc :  $\text{ESCC} = -12/45\Delta_o + 2 \times 0\Delta_o = -12/45\Delta_o$

✓ Pour le spinelle **inverse**, on a :  $\text{ESCC} = 0\Delta_o - 2/5\Delta_o + 0\Delta_o = -2/5\Delta_o$

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.

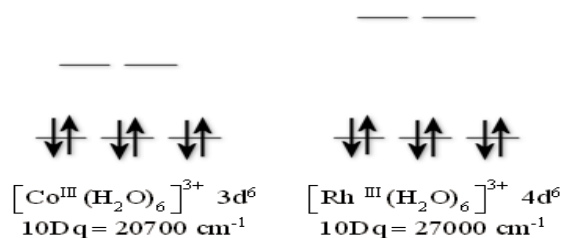
### III- 7- Facteurs gouvernant la valeur de l'énergie du champ cristallin

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  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  et  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



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

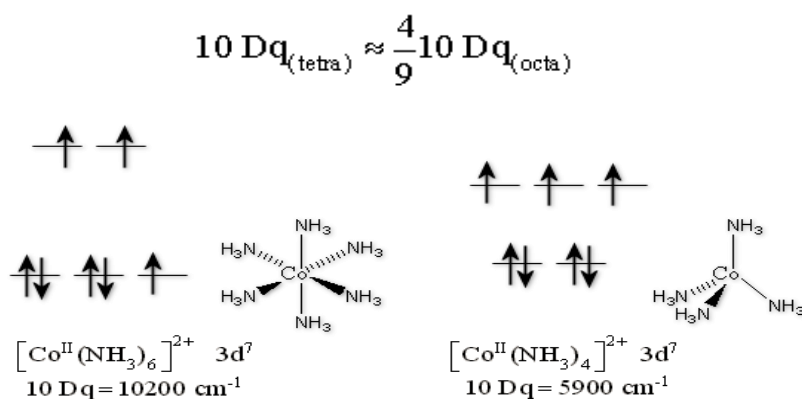
Accroître le degré d'oxydation formel d'un élément de transition revient à diminuer le nombre d'électrons  $s$  et  $d$ . Il s'ensuit que, le nombre de protons demeurant constant, l'attraction électrostatique « noyau-électrons » devient plus forte et que la distance moyenne « électron-noyau » est plus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



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

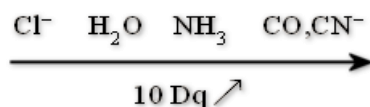
La symétrie de l'environnement de coordinats joue un rôle important sur la valeur de l'énergie du champ cristallin. et si les autres facteurs étant identiques, l'énergie du champ cristallin d'un élément de transition en symétrie octaédrique est plus importante que celle du même élément en symétrie tétraédrique.



*d- La nature des coordinats*

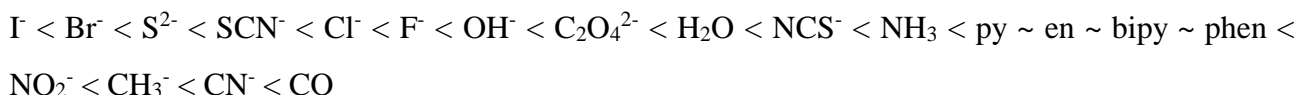
Le dernier facteur qui a une influence sur l'énergie du champ cristallin est la nature des coordinats. L'influence de ce facteur sur la valeur de  $10 Dq$  a été évaluée par des mesures spectroscopiques.

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 :



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

**De façon générale**, le classement général des ligands selon leur force (classement par force croissante) est :



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

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 :

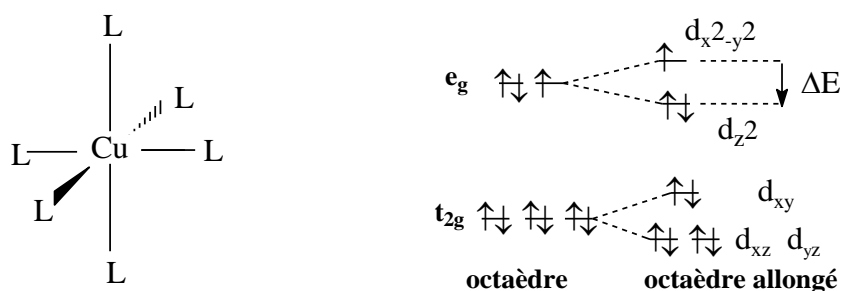


Ainsi, le passage d'une configuration spin élevé à spin faible sera facile dans un complexe engageant un cation situé à gauche de la série précédente et un anion (ou molécule) situé à droite de la série des ligands.

#### 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  $\Delta E$  est obtenu par abaissement de la symétrie (d'une symétrie octaédrique vers une symétrie quadratique, pyramide à base carrée).

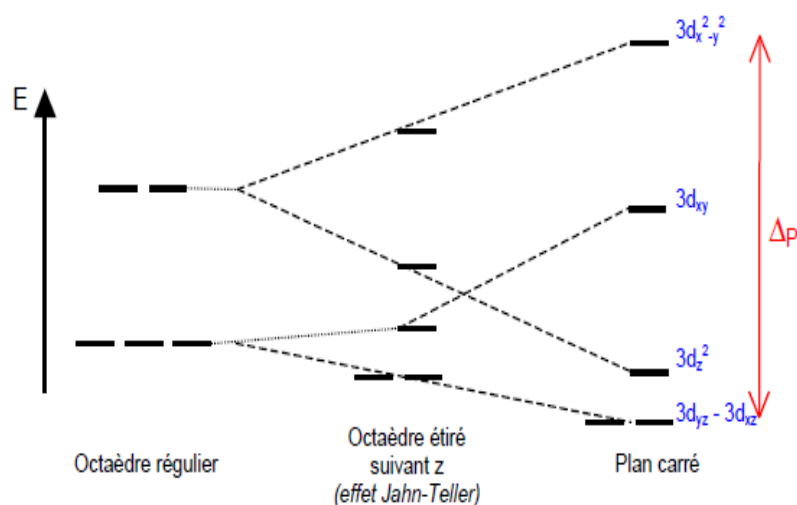


En dehors de la configuration  $d^9$ , l'effet Jahn-Teller est présent aussi pour les configurations  $d^4$  (spin élevé) et  $d^7$  (spin bas) dans la symétrie  $O_h$  (un électron dans l'orbital  $e_g$ ).

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,  $N_t$ , est égal à :

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

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 :

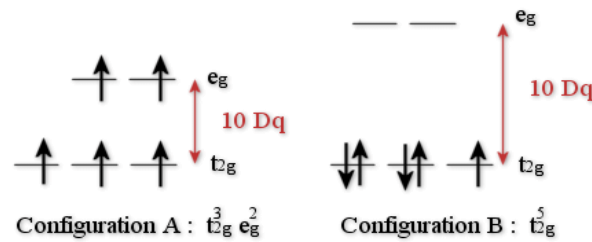
Complexe	$m$	$2l$	$x$	$q$	$N_t$
[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	8	10	0	0	18
[Ir(CO)(Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	9	6	1	0	16
[Mn(CO) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	7	12	0	+1	18
[Ni(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	10	0	5	-3	18
[Zn(Cl) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	12	0	4	-2	18
[V(Cl) <sub>4</sub> ]	5	0	4	0	9
[Cr(CO) <sub>3</sub> ( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )]	6	12	0	0	18
[Fe( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	8	8	2	0	18
[Cu( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(PMe <sub>3</sub> )]	11	6	1	0	18
[Zr( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	4	8	3	+1	14
[Ti(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]	4	4	4	0	12
[W(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( $\eta^2$ -H <sub>2</sub> )]	6	12	0	0	18
[Ir(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl)(H) <sub>2</sub> ]	9	4	3	0	16
[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	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.

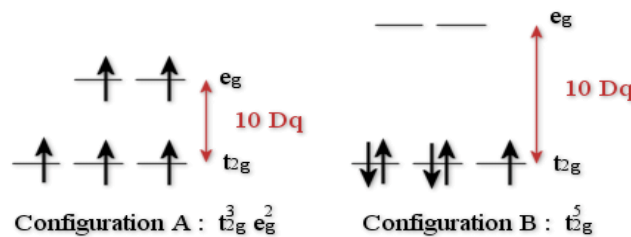
Ainsi, deux répartitions des électrons dans les orbitales  $d$  peuvent être envisagées, soit l'exemple de l'ion  $\text{Mn(II)} d^5$  avec deux configurations électroniques différentes :



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 :

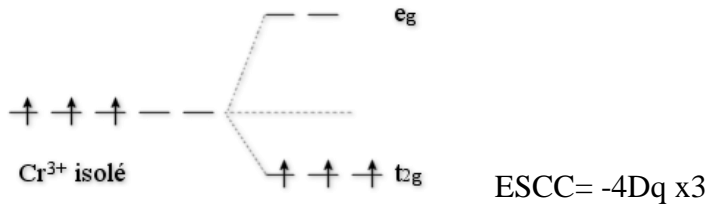
➤ La valeur du nombre quantique de spin total  $S$  ( $S = \sum s$  avec  $s = \pm 1/2$ ) peut caractériser une configuration électronique, l'énergie d'appariement des électrons peut constituer une énergie de référence dans la mesure où le passage de A à B.

➤ 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).

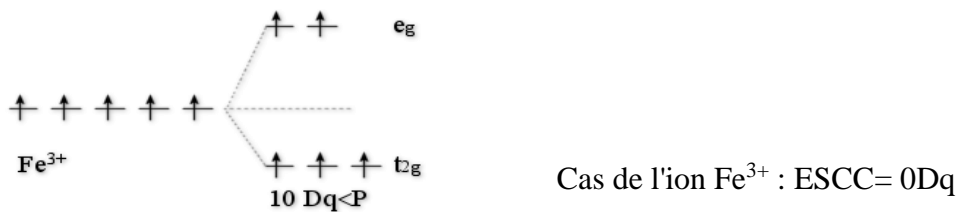
En revanche, si  $10Dq > P$ , c'est l'appariement qui sera favorisé et la configuration la plus stable sera alors B, et sera nommée configuration **champ fort ou bas spin** (BS).

Exemples : l'ion  $\text{Cr}^{3+}$

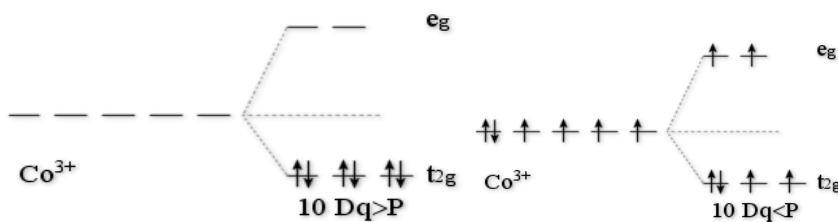


Donc  $\text{Cr}^{3+}$  est plus stable en symétrie octaédrique d'une quantité de  $-12Dq$  par rapport à la symétrie sphérique.

L'ion  $\text{Fe}^{3+}$



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



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

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.

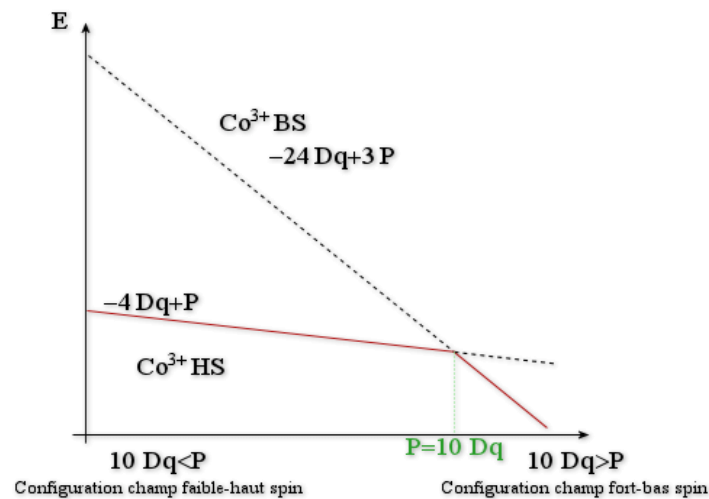
### VI-3- Changements de configuration électronique

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  $\text{Co}^{3+}$  (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  $10Dq - P \approx KT$ , les deux états de spin peuvent être présents et leur proportion dépend de la température.



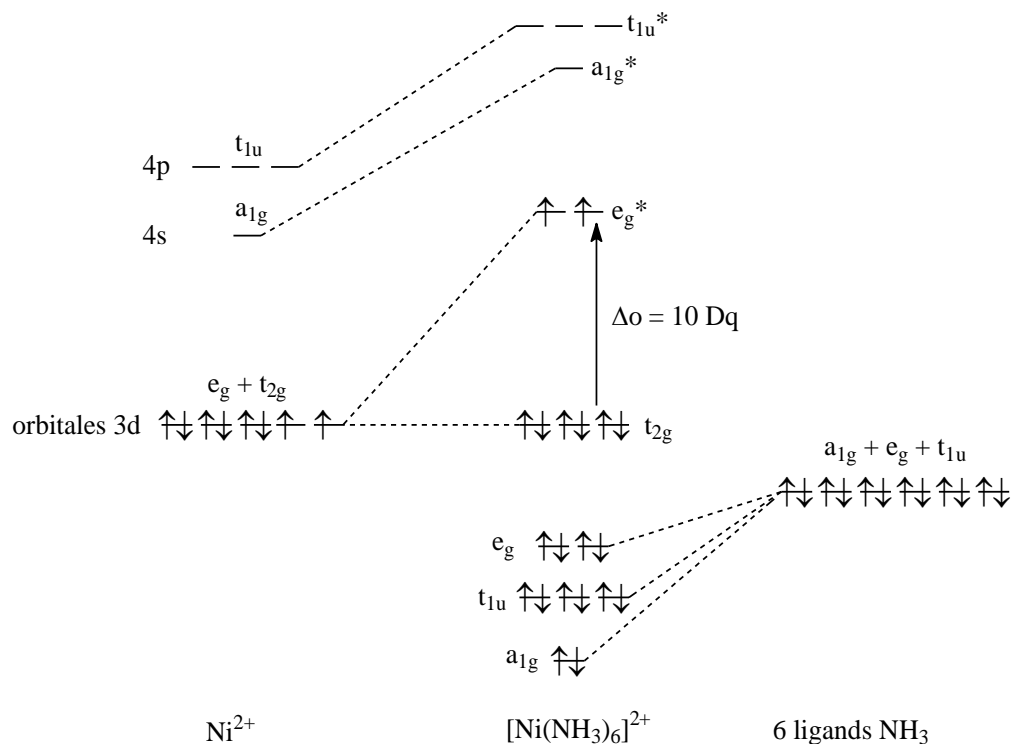
L'état fondamental de l'ion  $\text{Co}^{3+}$  est représenté en rouge.

## 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 atomiques 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  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , la formation des orbitales moléculaires fait intervenir les orbitales de valence de l'atome central : deux orbitales 3d ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  : 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  $\text{NH}_3$  ; 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 avec 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  $\text{NH}_3$ .

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  $\sigma$ ). Elles forment donc des orbitales non liantes occupées par les trois électrons de l'atome central  $\text{Cr}^{3+}$ . Comme on peut voir sur le schéma ci-dessous, l'écart énergétique  $\Delta_o$  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  $\pi$  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  $\Delta_o$  va donc augmenter (déplacement de la densité électronique du métal vers les ligands). Les ligands de ce type sont appelés ligands  $\pi$ -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  $\Delta_o$  avec les orbitales antiliantes  $e_g^*$  (déplacement de la densité électronique des ligands au métal). Les ligands de ce type sont appelés ligands  $\pi$  donneurs ; ce sont des ligands à champ faible possédant des paires libres non utilisées pour la liaison de coordination de type  $\sigma$  ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,....).