

La structure électronique des complexes des métaux de transition :

Relation Géométrie – Propriétés physiques

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou ions appelés ligands. Il est caractérisé par sa géométrie qui dépend de son indice de coordination (nombre de liaisons simples formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands). Les complexes de métaux de transition, avec leurs sous niveaux nd incomplets, possèdent des **propriétés optiques et magnétiques** (dia ou paramagnétique) qui dépendront de la nature de la liaison dans le complexe.

- **Exemple** : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ présente une coloration bleue soutenue et est paramagnétique (un e⁻ libre)

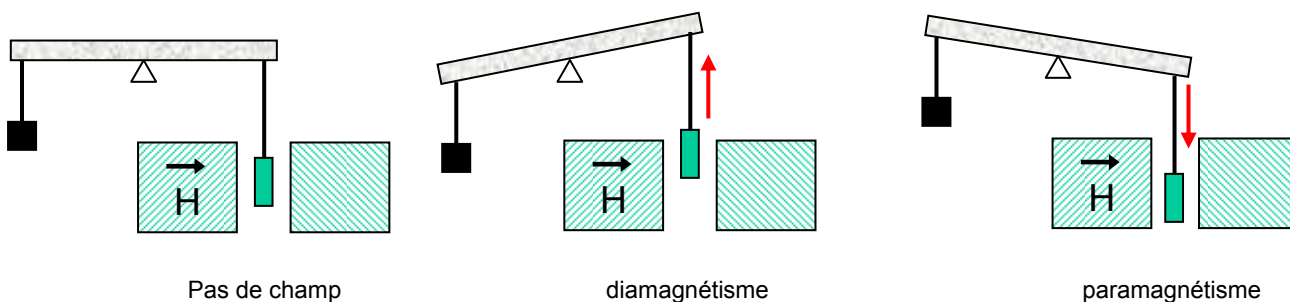
Configuration électronique des éléments de transition de la première série de transition :

Z	Elément	Configuration réduite	Ion stable	Configuration de l'ion	Ion stable	Configuration de l'ion
22	Ti	$[\text{Ar}]3d^2 4s^2 4p^0$	Ti^{3+}	$[\text{Ar}]3d^1 4s^0 4p^0$		
23	V	$[\text{Ar}]3d^3 4s^2 4p^0$	V^{3+}	$[\text{Ar}]3d^3 4s^0 4p^0$		
24	Cr	$[\text{Ar}]3d^5 4s^1 4p^0$	Cr^{3+}	$[\text{Ar}]3d^3 4s^0 4p^0$	Cr^{2+}	$[\text{Ar}]3d^4 4s^0 4p^0$
25	Mn	$[\text{Ar}]3d^5 4s^2 4p^0$	Mn^{2+}	$[\text{Ar}]3d^5 4s^0 4p^0$		
26	Fe	$[\text{Ar}]3d^6 4s^2 4p^0$	Fe^{3+}	$[\text{Ar}]3d^5 4s^0 4p^0$	Fe^{2+}	$[\text{Ar}]3d^6 4s^0 4p^0$
27	Co	$[\text{Ar}]3d^7 4s^2 4p^0$	Co^{3+}	$[\text{Ar}]3d^6 4s^0 4p^0$	Co^{2+}	$[\text{Ar}]3d^7 4s^0 4p^0$
28	Ni	$[\text{Ar}]3d^8 4s^2 4p^0$	Ni^{2+}	$[\text{Ar}]3d^8 4s^0 4p^0$		
29	Cu	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1 4p^0$	Cu^{2+}	$[\text{Ar}]3d^9 4s^0 4p^0$	Cu^+	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^0 4p^0$
30	Zn	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^0$	Zn^{2+}	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^0 4p^0$		

Rappels :

- **Propriétés magnétiques :**

- Un composé est **paramagnétique** s'il possède des électrons dont les spins ne sont pas appariés c'est à dire des électrons célibataires ; il est attiré par un champ magnétique.
- Un composé est **diamagnétique** si tous ses électrons sont appariés ; il est repoussé par un champ magnétique.

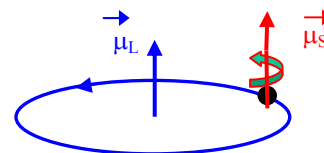


Le moment magnétique M, qui est un moment induit, est la résultante du moment de spin ($\vec{\mu}_S$) et du moment orbital ($\vec{\mu}_L$). Pour un élément de transition engagé dans un complexe, le moment orbital $\vec{\mu}_L$ est le plus souvent nul (parce que bloqué). M ne dépend donc que du moment de spin $\vec{\mu}_S$. Le moment magnétique s'exprime par le nombre effectif de magnétons de Bohr (n_{eff}) donné par :

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

ou encore

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



(magnéton de Bohr : moment magnétique associé à une mole d'électrons ; $1\mu_B = N \cdot \beta = N \frac{he}{4\pi mc}$)

Moment magnétique des éléments de transition

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 ₂ O	2.80 pour K ₃ CrF ₆	3.71 pour Cr(NH ₃) ₆ I ₃	4.95 pour K ₃ MnF ₆	5.86 pour MnSO ₄ ·4H ₂ O

Des théories capables de décrire les liaisons dans les composés de coordination, de rationaliser et de prédire leurs propriétés ont été formulées :

- La théorie de la liaison de valence (1930)
- La théorie du champ cristallin puis la théorie du champ des ligands (1950-1960)
- La théorie des orbitales moléculaires

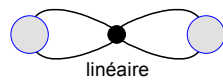
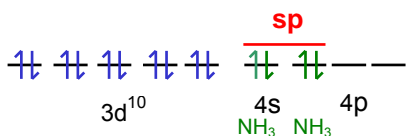
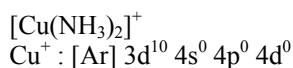
I - Théorie de la liaison de valence (Pauling) :

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre les ligands (ils apportent des doublets électroniques) et le métal ou l'ion métallique(il possède des orbitales vides) qui permet la formation d'une liaison covalente de coordination. 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.

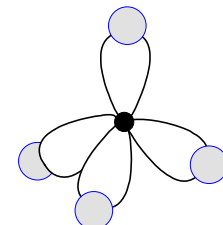
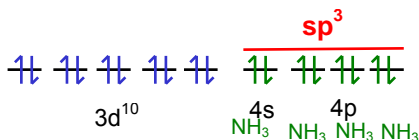
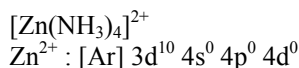
Le type d'orbitale hybride formée est fonction de la géométrie du complexe :

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 ³ s)	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺
4	carré plan	dsp ²	[Ni(CN) ₄] ²⁻
6	octaédrique	d ² sp ³ (ou sp ³ d ²)	[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺

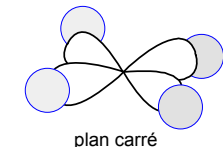
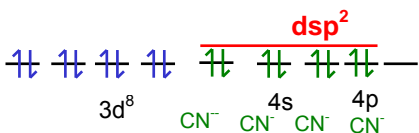
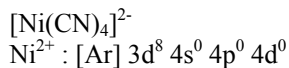
▪ **Exemples**



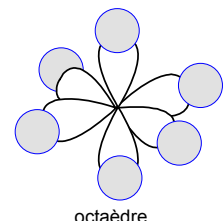
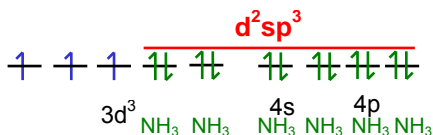
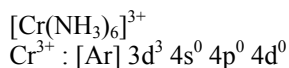
linéaire diamagnétique



tétraèdre diamagnétique



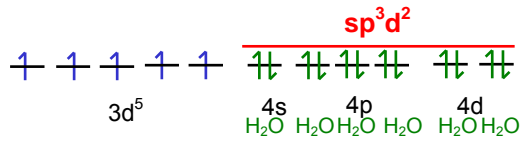
plan carré diamagnétique



octaèdre paramagnétique
3e⁻ célibataires
n_{eff} = 3.87

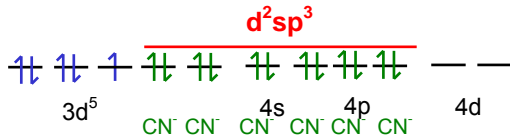
Dans certains cas, on est obligé d'admettre que l'orbitale atomique hybride fait intervenir les orbitales atomiques 4d pour respecter la géométrie et le moment magnétique observé. L'ion Fe^{3+} ($3d^5$) présente les deux types d'hybridation :

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



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

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



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

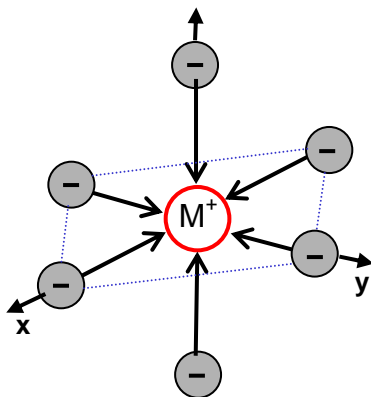
Conclusion :

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

II - Théorie du champ cristallin :

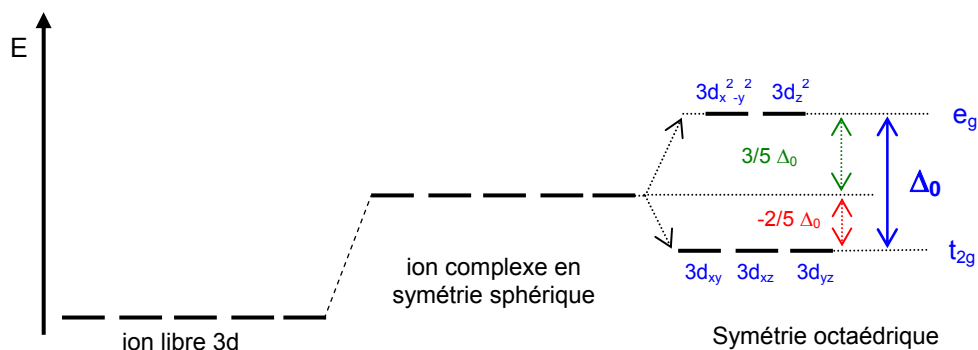
Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est à dire une interaction ionique (atome central = charge positive ; ligand avec doublet libre = charge négative).

Champ cristallin octaédrique



Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont **dégénérés** (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité ΔE . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis des six ligands : **il y a levée de dégénérescence**.

- Les orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées t_{2g} .
- Les orbitales $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées e_g .



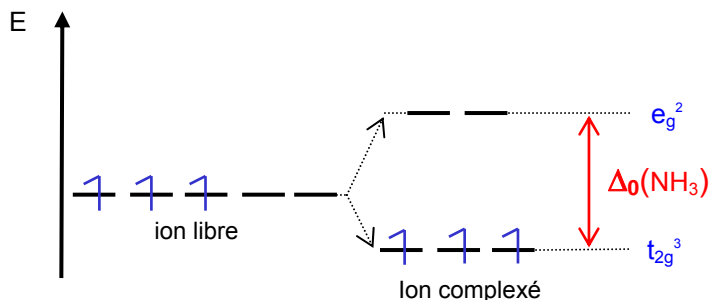
Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d

Δ_0 représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en terme d'énergie, exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g .

Exemples de complexes – calculs de l'énergie de stabilisation du champ cristallin $E_{SCC[6]}$:

Pour une configuration générale $t_{2g}^x e_g^y$: $E_{SCC[6]} = x(-2/5\Delta_0) + y(3/5\Delta_0)$

- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - ion Cr^{3+} : d^3



Sous l'effet du champ octaédrique des ligands H_2O , les électrons tendent à occuper les niveaux les plus bas en respectant la règle de Hund (multiplicité maximale c'est à dire le maximum d'électrons non appariés).

L'énergie gagnée après formation du complexe est :

$$E_{SCC} = 3(-2/5\Delta_0) = -6/5\Delta_0 = -1.2\Delta_0$$

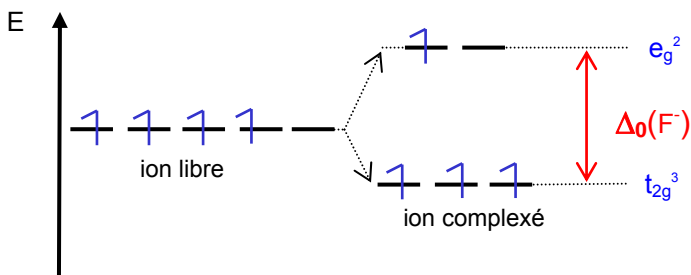
$$\Delta_0 = 21600 \text{ cm}^{-1} \text{ pour 6 ligands } \text{H}_2\text{O}$$

- Mn^{3+} : ion d^4

Au delà de 3 électrons d, 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 : $[\text{MnF}_6]^{3-}$ - ion Mn^{3+} : d^4

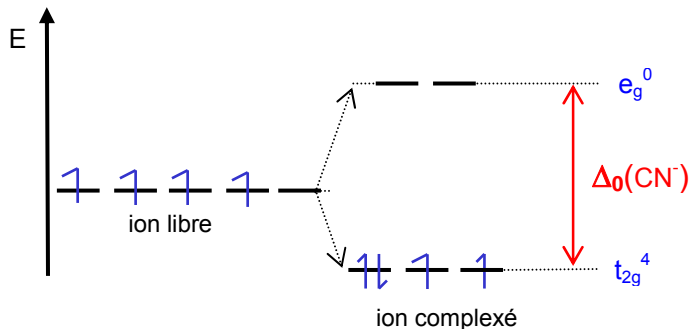


Sous l'effet du **champ octaédrique faible** des ligands F^- , une levée de dégénérescence des niveaux est observée. Le remplissage électronique se fait en respectant la règle de Hund.

$$E_{SCC} = 3(-2/5\Delta_0) + 1(3/5\Delta_0) = -3/5\Delta_0 = -0.6\Delta_0$$

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

Configuration 2 : $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ - ion Mn^{3+} : d^4



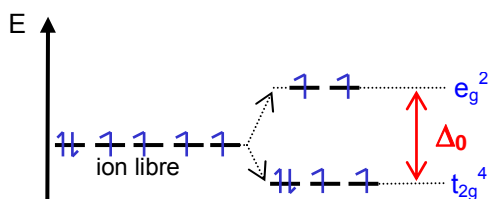
Sous l'effet du **champ octaédrique fort** des ligands CN^- , la règle de Hund n'est plus suivie et les électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} avant de remplir les orbitales e_g . Ce mode de remplissage est observé quand l'énergie nécessaire pour appairer 2 électrons (P) dans une orbitale est inférieure à Δ_0 . Il y a alors modification des propriétés magnétiques : $n_{\text{eff}} = 2.92$ soit ≈ 2 électrons célibataires

$$E_{SCC} = 4(-2/5\Delta_0) + 1P = -8/5\Delta_0 + P = -1.6\Delta_0 + P$$

La configuration adoptée par le complexe est celle qui possède l'énergie la plus basse, cela dépendra des importances relatives de Δ_0 et P.

Exemple : Fe^{2+} - ion d^6

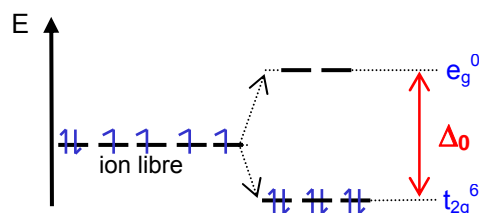
Configuration 1 : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
(règle de Hund respectée)



$$E_{SCC} \textcircled{1} = 4(-2/5\Delta_0) + 2(+3/5\Delta_0) + 1P$$

$$E_{SCC} \textcircled{1} = -2/5\Delta_0 + P = -0.4\Delta_0 + P$$

Configuration 2 : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
(règle de Hund non respectée)



$$E_{SCC} \textcircled{2} = 6(-2/5\Delta_0) + 3P$$

$$E_{SCC} \textcircled{2} = -12/5\Delta_0 + 3P = -2.4\Delta_0 + 3P$$

Pour observer la **configuration 1**, il faut : $E_{SCC①} < E_{SCC②}$ soit $-0.4\Delta_o + P < -2.4\Delta_o + 3P$ ou encore $\Delta_o < P$. La configuration adoptée dépend donc de l'importance relative de Δ_o et de P :

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

Si $\Delta_o > P$, on observe la **configuration 2** et on parle de **configuration spin faible** et de **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

$\Delta_o = 10400 \text{ cm}^{-1}$ 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 $t_{2g}^6 e_g^0$. Il ne possède pas d'électron célibataire et est diamagnétique.

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ aura la configuration $t_{2g}^4 e_g^2$. Il possède 4 électrons célibataires et est paramagnétique.

Les valeurs de Δ_o sont accessibles par l'expérience alors que les énergies d'appariement P sont obtenues par le calcul pour l'ion libre.

Energies d'appariement pour l'ion libre*

	d ⁴		d ⁵		d ⁶		d ⁷
ion	Cr ²⁺	Mn ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ³⁺	Co ²⁺
P (cm ⁻¹)	20500	25200	23800	29900	19200	23600	20800

*Pour l'ion complexé, les valeurs de P sont inférieures de 15 à 30%.

Les différentes configurations possibles des électrons d dans les complexes octaédriques ainsi que leur énergie de stabilisation du champ cristallin sont rassemblées dans le tableau suivant. Les éléments **les plus stabilisés** en coordination octaédrique sont les éléments **d³ et d⁸** ($E_{SCC} = -1.2 \Delta_o$). L'élément **d⁶** présentera facilement une configuration **spin faible** (donc diamagnétique) dans un champ des ligands fort ($E_{SCC} = -2.4 \Delta_o$).

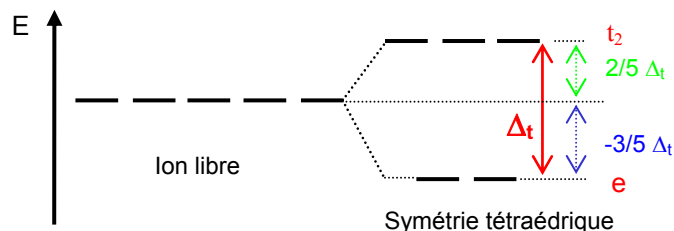
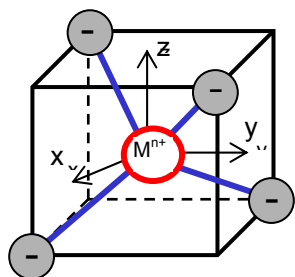
Distribution des électrons d dans les complexes octaédriques et énergie de stabilisation du champ cristallin E_{SCC} (unité Δ_o)

d ⁿ	ion	d _{xy}	d _{xz} t _{2g}	d _{yz}	d _{z²}	d _{x²-y²} e _g	E _{SCC}	e ⁻ célibataires							
1	Ti ³⁺ , V ⁴⁺	↑	—	—	—	—	-0.4	1							
2	Ti ²⁺ , V ³⁺	↑	↑	—	—	—	-0.8	2							
3	V ²⁺ , Cr ³⁺	↑	↑	↑	—	—	-1.2	3							
4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	Champ faible					Champ fort								
		↑	↑	↑	↑	—	-0.6	4	↑↓	↑	↑	—	—	-1.6	2
5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	↑	↑	↑	↑	↑	0.0	5	↑↓	↑↓	↑	—	—	-2.0	1
6	Co ³⁺ , Fe ²⁺	↑↓	↑	↑	↑	↑	-0.4	4	↑↓	↑↓	↑↓	—	—	-2.4	0
7	Co ²⁺ , Ni ³⁺	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	-0.8	3	↑↓	↑↓	↑↓	↑	—	-1.8	1
8	Ni ²⁺ , Pt ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	-1.2	2							
9	Cu ²⁺ , Ag ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	-0.6	1							
10	Cu ⁺ , Zn ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0.0	0							

▪ **Champ cristallin tétraédrique**

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie e et t_2 . Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe ML₄.

Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$). **Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , appelées orbitales t_2 , et les orbitales stabilisées sont d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, appelées orbitales e .**



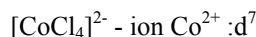
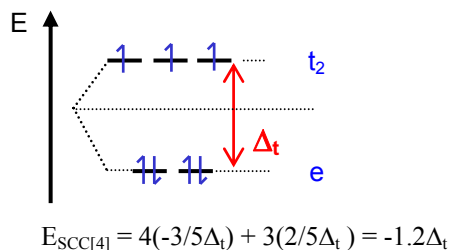
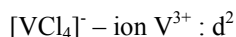
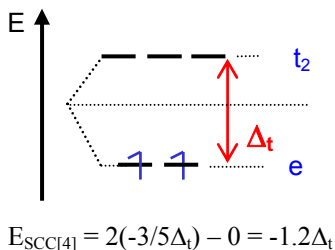
Dédoublement des orbitales d dans un champ tétraédrique

Le dédoublement Δ_t dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct. On montre que $\Delta_t \cong 4/9 \Delta_o$ (4 ligands en champ tétraédrique / 6 ligands en champ octaédrique). Il en résulte que les énergies de dédoublement des orbitales des complexes tétraédriques ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'apparier, et de ce fait les configurations à spin faible sont rarement observées.

Le passage d'une configuration spin élevé à spin faible est possible pour les éléments d^3 à d^6 , mais peu d'exemples de complexes présentent cette possibilité.

Exemple de complexes – calculs de l'énergie de stabilisation du champ cristallin $E_{SCC[4]}$:

Pour une configuration générale $e^x t_2^y$: $E_{SCC[4]} = x (-3/5\Delta_t) + y (2/5\Delta_t)$



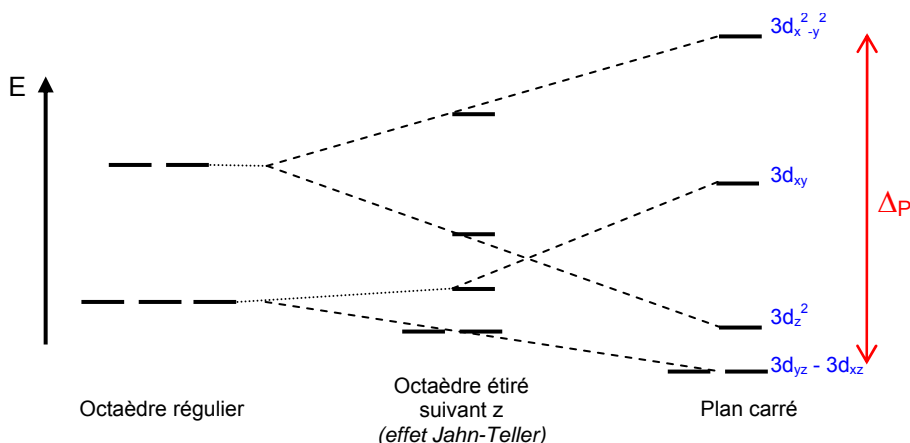
Distribution des électrons d dans les complexes tétraédriques et énergie de stabilisation du champ cristallin E_{SCC} (unité Δ_t)

d^n	ion	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	E_{SCC}	e- célibataires							
1	Ti^{3+}, V^{4+}	\uparrow	—	—	—	—	-0.6	1							
2	Ti^{2+}, V^{3+}	\uparrow	\uparrow	—	—	—	-1.2	2							
		Champ faible					Champ fort								
3	V^{2+}, Cr^{3+}	\uparrow	\uparrow	\uparrow	—	—	-0.8	3	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	—	—	—	-1.8	1
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	—	-0.4	4	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—	—	-2.4	0
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	0.0	5	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	—	—	-2.0	1
6	Co^{3+}, Fe^{2+}	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	-0.6	4	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	—	-1.6	2
7	Co^{2+}, Ni^{3+}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	-1.2	3							
8	Ni^{2+}, Pt^{2+}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	-0.8	2							
9	Cu^{2+}, Ag^{2+}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	-0.4	1							

Le tableau précédent rassemble les différentes configurations électroniques pour un champ des ligands tétraédrique. Les éléments les plus stabilisés en coordinence tétraédrique sont les éléments d^7 et d^2 ($E_{SCC} = -1.2 \Delta_t$). L'ion d^4 sera le mieux placé pour une configuration spin faible ($E_{SCC} = -2.4 \Delta_t$).

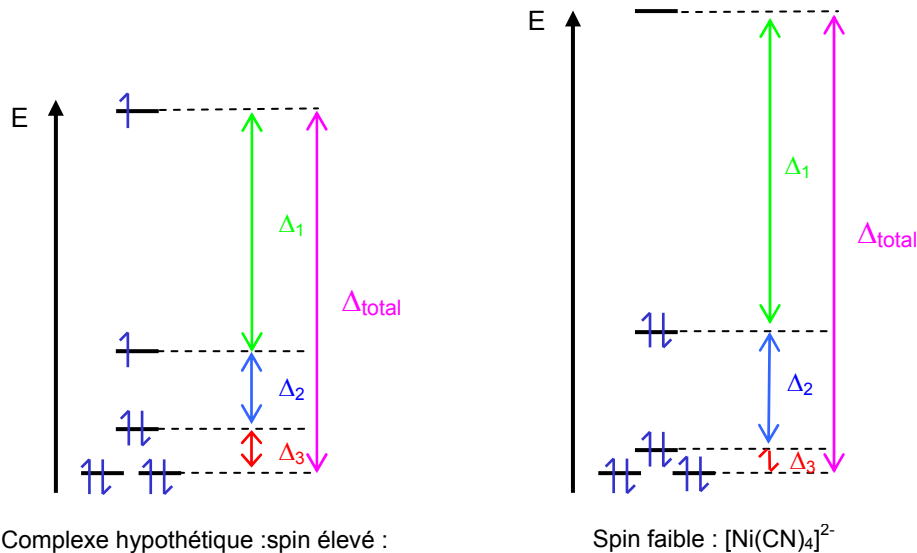
▪ **Champ cristallin plan-carré**

La configuration plan-carré est rencontrée essentiellement pour les éléments d^8 ($Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}$). 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.



Exemple de complexes pour des ions d^8 :

La figure ci-dessous représente l'éclatement des niveaux d'énergie dans le cas d'un champ faible et d'un champ fort (complexe $[Ni(CN)_4]^{2-}$). Dans le cas d'un champ fort (ligands CN^-), les électrons vont occuper les niveaux d'énergie les plus bas car Δ_1 est grand ; le complexe est alors diamagnétique. En principe, il est possible d'obtenir des complexes à spin élevé (champ faible) si l'énergie d'appariement P est supérieure à Δ_1 mais aucun exemple de complexe semble connu.



On définit Δ_P comme égal à Δ_{total} ($\Delta_{total} = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$). D'une manière générale Δ_P reste voisin de $1,3 \Delta_0$.

Conclusion :

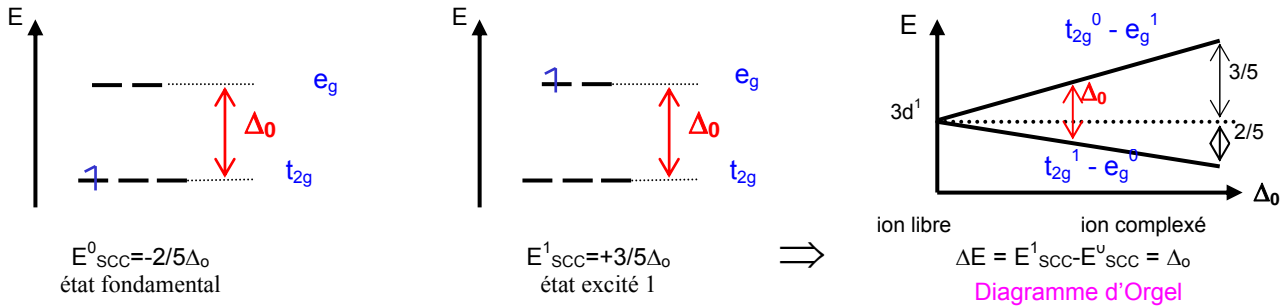
La théorie du champ cristallin explique les propriétés magnétiques manifestées par les complexes des éléments **d**, en accord avec leurs géométries. Le passage d'une configuration **spin élevé** à **spin faible** est relié à la force du champ des ligands qui doit passer de **champ faible** à **champ fort**.

2. Théorie du champ cristallin : explication de la couleur

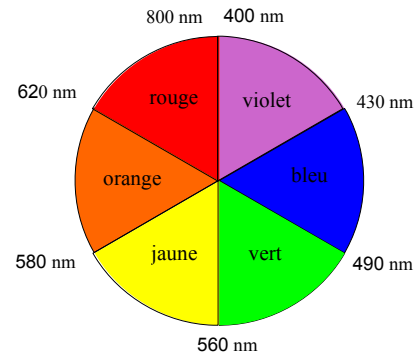
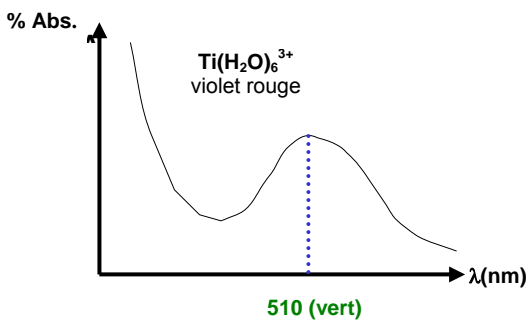
On explique la couleur des complexes des éléments de transition par une **transition électronique de type d-d** au cours de laquelle un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique. Ces transitions résultent de l'absorption d'un photon de la lumière visible et la couleur observée correspond à la couleur complémentaire de la lumière absorbée.

▪ **Cas de : $Ti(H_2O)_6^{3+}$ composé paramagnétique/couleur violette**

Ti^{3+} est un ion $d^1 \Rightarrow$ L'absorption d'un photon permet la promotion du seul électron du niveau t_{2g} vers le niveau e_g , donc d'un état fondamental du complexe (énergie E^0) à un niveau excité (énergie E^1) comme en témoigne les schémas ci-dessous qui permettent de construire le **diagramme d'Orgel**. La transition d-d consiste au passage d'un électron du niveau $t_{2g}^1 e_g^0$ au niveau $t_{2g}^0 e_g^1$ et nécessite une énergie Δ_o . Une seule bande d'absorption est alors attendue.



Effectivement, le spectre d'absorption de l'ion $Ti(H_2O)_6^{3+}$ ne présente qu'une bande autour de 510nm (région verte du spectre visible); il apparaît donc, à notre œil, comme présentant la couleur complémentaire (spectre blanc - bande verte = violet rouge).



Calcul de Δ_o :

$$\Delta E = \Delta_o = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \text{ où } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ (nombre d'onde en cm}^{-1}\text{)}$$

Dans S.I (en kJ/mol) :

$$\Delta E = \Delta_o = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{\lambda} \text{ J.m d'où } N.\Delta_o = \frac{1.196.10^5}{\lambda(nm)} \text{ kJ/mol} = 234 \text{ kJ/mole}$$

En unité cm^{-1} :

$$\Delta E = \Delta_o = \frac{1}{510.10^{-7}} = 19607 \text{ cm}^{-1} \approx 20000 \text{ cm}^{-1} \text{ avec : } 1 \text{ cm}^{-1} = 11.962 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mole}$$

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

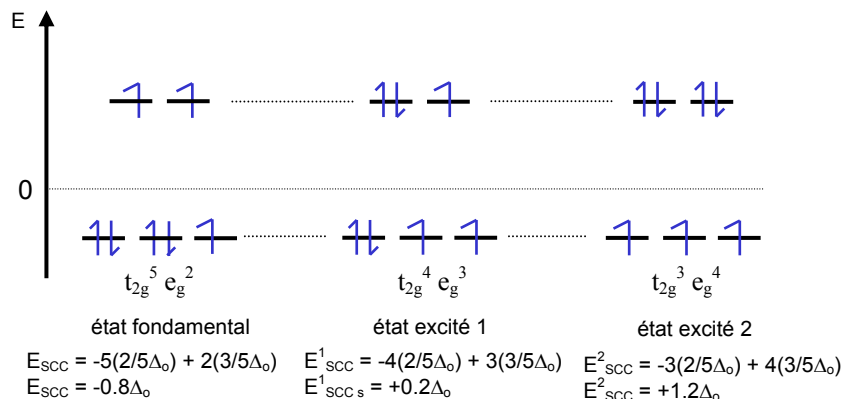
Lorsqu'il y aura plusieurs électrons célibataires, plusieurs transitions entre les niveaux t_{2g} à e_g seront possibles. On verra donc autant de bandes d'absorption sur le spectre, celle d'énergie la plus faible (Δ_o le plus petit) correspondant à λ la plus grande.

▪ **Cas de l'ion $Co^{2+} : d^7$ (spin élevé)**

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 donc deux transitions d-d permises ce qui entraîne l'apparition de 2 bandes d'absorption sur le spectre :

$$\Delta_1 = \Delta_o \text{ pour la transition } t_{2g}^5 e_g^2 \rightarrow t_{2g}^4 e_g^3$$

$$\Delta_2 = 2\Delta_o \text{ pour la transition } t_{2g}^5 e_g^2 \rightarrow t_{2g}^3 e_g^4$$



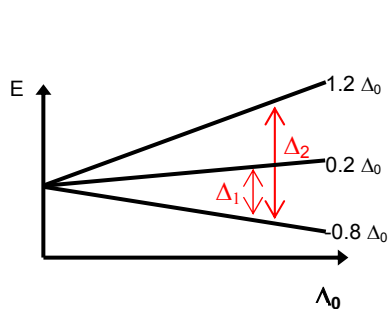
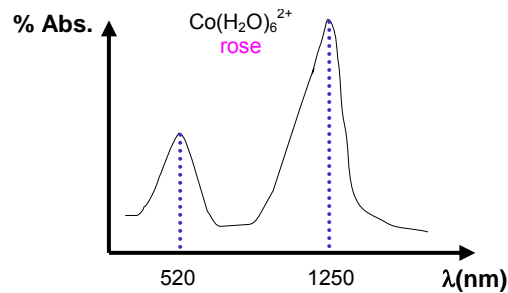


Diagramme d'Orgel



Spectre d'absorption

Expérimentalement, on obtient $\Delta_1 = \frac{1}{1250 \cdot 10^{-7}} = 8000 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_2 = \frac{1}{520 \cdot 10^{-7}} = 19230 \text{ cm}^{-1}$. La valeur de Δ_0 correspond en général à l'énergie de la bande située à la longueur d'onde la plus élevée (ici $\Delta_1 = \Delta_0 = 8000 \text{ cm}^{-1}$). L'énergie de la deuxième bande ne correspond pas à la valeur attendue par le diagramme d'Orgel ($\Delta_2 = 19230 \text{ cm}^{-1}$ au lieu de $2\Delta_0 = 16000 \text{ cm}^{-1}$).

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

▪ Interprétation des valeurs de Δ (Δ_0 , Δ_t ou Δ_p)

Pour un complexe octaédrique, Δ_0 correspond au champ cristallin exercé par 6 ligands. On peut en déduire la valeur de Δ associée à un ligand X : $\Delta(X) = \frac{\Delta_0}{6}$.

La force du ligand détermine la couleur du complexe :

- Un ligand à champ fort absorbera un photon de λ petite (couleur jaune / orange)
- Un ligand à champ faible absorbera un photon de λ grande (couleur vert / bleu)

Couleur de quelques complexes				
Complexe	Couleur du complexe	Couleur absorbée	λ_{abs} (nm)	Δ_0 (cm^{-1})
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Jaune	Violet	380	26316
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$	Orange	Bleu	470	21277
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	Rouge	Bleu-vert	500	20000
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	Pourpre	Jaune-vert	530	18868
$\text{Trans}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	Vert	Rouge	680	14706

Pour cette série de complexes du cobalt III, on peut établir que la force des ligands correspond au classement suivant :



De façon générale, le classement général des ligand selon leur force constitue la **série spectrochimique des ligands** (classement par force croissante) : $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \approx \text{H}_2\text{O} < \text{EDTA} < \text{NH}_3 < \text{En} < \text{NO}_2^- \ll \text{CN}^- < \text{CO}$.

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** : $\text{Mn}^{II} < \text{Ni}^{II} < \text{Co}^{II} < \text{Fe}^{III} < \text{Cr}^{III} < \text{V}^{III} < \text{Co}^{III} < \text{Rh}^{III} < \text{Ru}^{III} < \text{Pd}^{IV} < \text{Re}^{IV} < \text{Pt}^{IV}$.

Ainsi, le passage d'une configuration spin élevé à spin faible sera facilité 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.

Remarque : si les orbitales d sont pleines (ions Zn^{2+} , Cu^+ , Sc^{3+}), les complexes sont incolores car aucune **transition d-d** ne peut être observée.

En exploitant un diagramme d'Orgel pour les géométries tétraédrique et plan-carré, on peut prévoir le nombre de bandes permises. A l'inverse, l'exploitation des spectres optiques permet de déterminer les énergies de dédoublement Δ pour divers complexes et diverses coordinations.

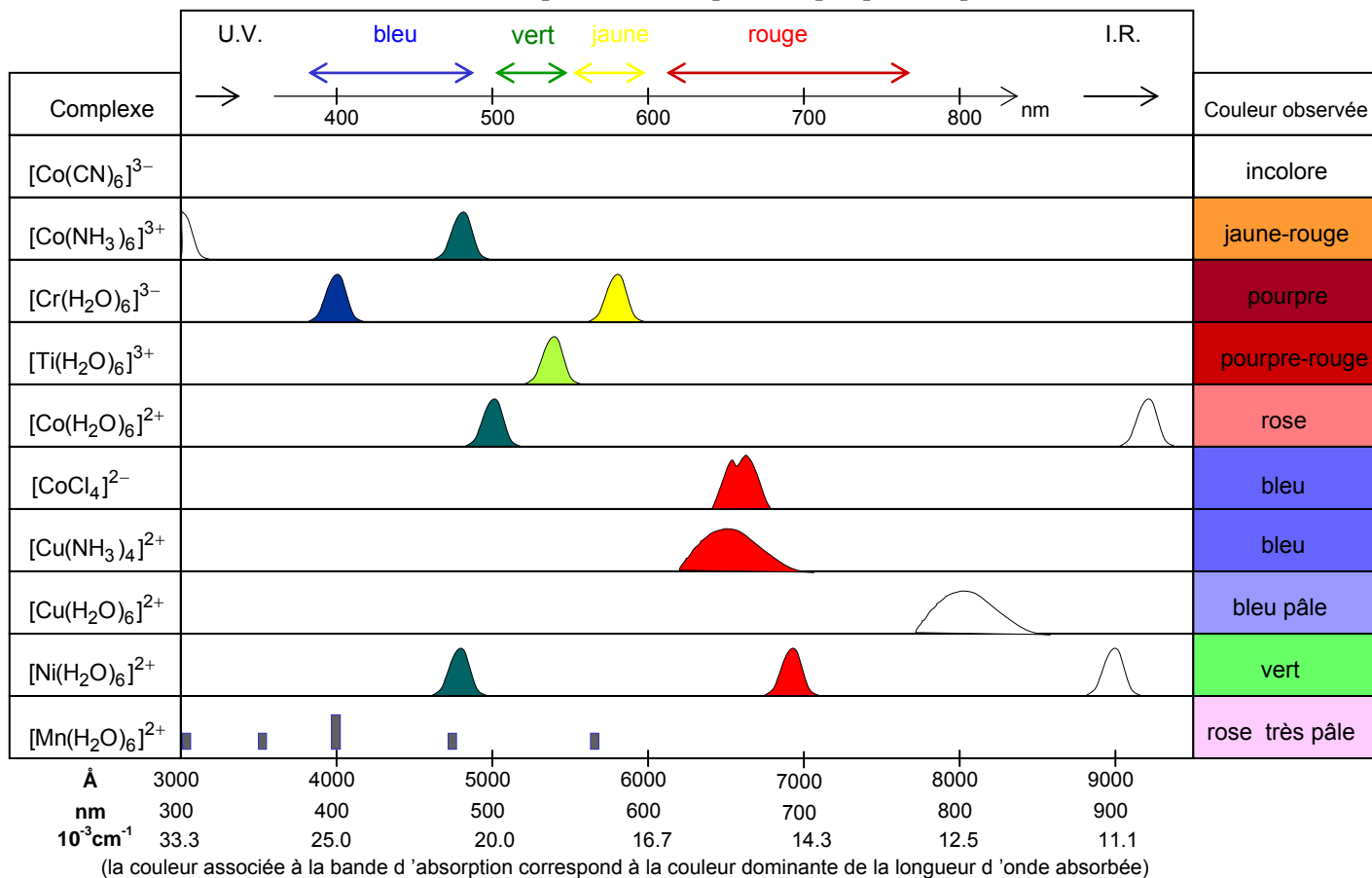
▪ Application :

La figure suivante montre la relation entre la couleur d'un complexe et les bandes d'absorptions observées dans la gamme de longueurs d'onde 300-900 nm.

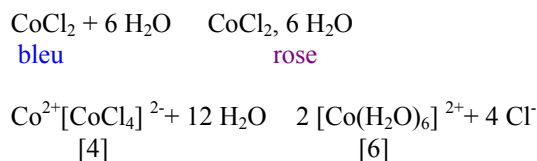
On peut constater que le remplacement du ligand H_2O par le ligand NH_3 dans le complexe du cuivre II fait passer la couleur de bleu pâle ($\lambda \approx 800 \text{ nm}$) à bleu foncé ($\lambda \approx 680 \text{ nm}$) par simple augmentation de la force des ligands ($\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$). Cette modification de couleur se fait sans changement de géométrie (complexe octaédrique). La même remarque peut être faite pour les complexes octaédriques du cobalt III avec les ligands NH_3 et CN^- .

Energie de dédoublement orbital Δ_o pour divers complexes et diverses coordinations

Complexes octaédriques	Δ (cm ⁻¹)	Complexes octaédriques	Δ (cm ⁻¹)	Complexes octaédriques	Δ (cm ⁻¹)	
[Ti(H ₂ O) ₆] ³⁺	20300	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	10400	[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	8500	
[Ti(F) ₆] ³⁻	17000	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	13700	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	10800	
[V(H ₂ O) ₆] ³⁺	17850	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	33800	[Ni(en) ₃] ²⁺	11600	
[V(H ₂ O) ₆] ²⁺	12400	[Fe(CN) ₆] ³⁻	35000	[Cr(en) ₃] ³⁺	21900	
[Cr(H ₂ O) ₆] ²⁺	13900	[Co(F) ₆] ³⁻	13000	[RhCl ₆] ³⁻	20300	
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	17400	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	9300	[Rh(NH ₃) ₆] ³⁺	34100	
[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺	21600	[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	18200	[RhBr ₆] ³⁻	19000	
[Cr(CN) ₆] ³⁻	26600	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	10100	[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	27700	
[CrCo ₆] ³⁺	34150					
[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	7800	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	22900	[Ir(Cl) ₆] ³⁻	25000	
[Mn(H ₂ O) ₆] ³⁺	21000	[Co(CN) ₆] ³⁻	34800	[Ir(NH ₃) ₆] ³⁺	40000	
Complexes tétraédriques	Δ_t (cm ⁻¹)	Complexes plan-carré	Δ_1 (cm ⁻¹)	Δ_2 (cm ⁻¹)	Δ_3 (cm ⁻¹)	Δ_p (cm ⁻¹)
[VCl ₄]	900	[Pd(Cl) ₄] ²⁻	19150	6200	1450	26800
[Co(Cl) ₄] ²⁻	3300	[Pd(Br) ₄] ²⁻	18450	5400	1350	25200
[Co(Br) ₄] ²⁻	2900	[Pd(Cl) ₄] ²⁻	23450	5900	4350	33700
[Co(Cl) ₄] ²⁻	2700	[Pd(Br) ₄] ²⁻	22150	6000	3550	31700
[Co(NCS) ₄] ²⁻	4700	[Ni(CN) ₄] ²⁻	24950	9900	650	35500

Relation entre les couleurs observées et les spectres d'absorption de quelques complexes d'éléments de transition


De la même manière, on peut comprendre le changement de couleur observé lorsqu'on laisse le chlorure de cobalt anhydre au contact d'une atmosphère humide (passage du bleu au rose). Ici le changement de couleur est essentiellement lié à un changement de géométrie.



L'hydratation de CoCl_2 est un phénomène naturel car, d'une part H_2O est un ligand plus fort que Cl^- et d'autre part le cobalt II est plus stabilisé en coordinence octaédrique qu'en coordinence tétraédrique. Ce changement de ligand est associé à un changement de géométrie (tétraèdre octaèdre) et à une modification de la couleur. La réversibilité de la réaction a donné lieu à des applications ludiques comme le baromètre (bleu = beau temps et rose = temps pluvieux) ou l'encre invisible.

▪ **Conclusion :**

La couleur des complexes d'éléments d est majoritairement expliquée par des **transitions d-d**.

3. Théorie des orbitales moléculaires : cas d'un complexe octaédrique

Le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (**O.M.**) est construit par recouvrement des orbitales atomiques (**O.A.**) des ligands et du métal de transition. Dans le cas d'un complexe octaédrique des métaux de la 1^{ère} série de transition, il y a 9 orbitales de valence pour l'ion métallique : les orbitales (3d, 4s, 4p) ou (4s, 4p, 4d).

- 6 de ces O.A. : $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$ ont leur lobes orientés suivant les axes Ox, Oy et Oz c'est à dire dans les directions des liaisons Métal — Ligand et par suite conduiront à des liaisons de type σ .
- 3 de ces O.A. : d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} sont au contraire orientées pour l'établissement de liaisons π ou bien ne forment pas de liaisons.

Chacun des 6 ligands doit disposer d'une orbitale de type σ . Ces 6 O.A. individuelles sont alors combinées linéairement pour obtenir 6 O.A. hybrides. Par recouvrement des ces 6 O.A. hybrides avec les 6 O.A. de M, on forme les 6 liaisons σ M—L. On obtient ainsi les orbitales moléculaires liantes et antiliantes.

Si le ligand possède des orbitales π , on les combine linéairement pour obtenir des orbitales hybrides pouvant se recouvrir avec les O.A. π de M. De même, on obtient des O.M. liantes et antiliantes de type π .

▪ Cas de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: formation de **liaisons σ**

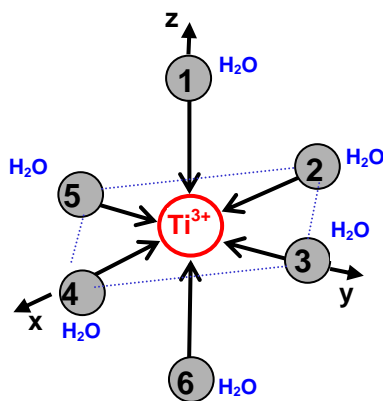
L'atome de titane dispose de ses orbitales de valence 3d, 4s et 4p. Chaque molécule d'eau fournit une orbitale de valence de type σ_{sp^3} .

La combinaison des orbitales σ de H_2O avec l'orbitale 4s du cation conduit à une O.M. liante : $\Psi(s) = C_1(4s) \oplus C_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$

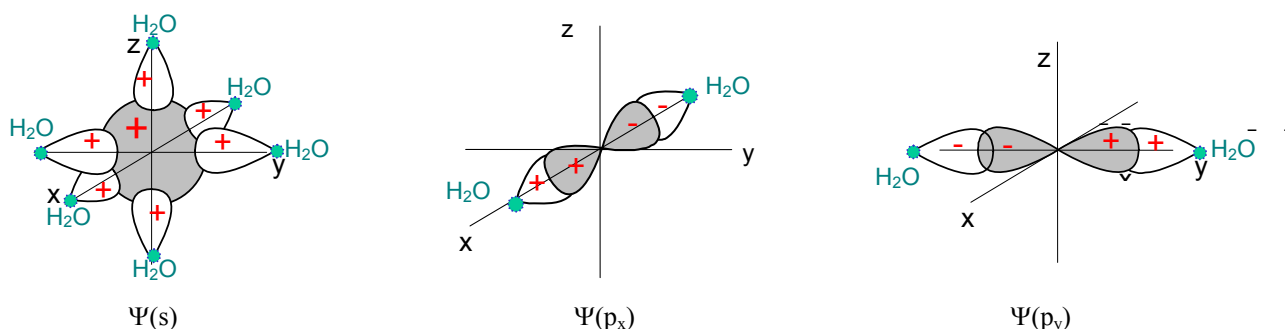
Les autres orbitales moléculaires sont obtenues en combinant successivement les 5 O.A. restantes de Ti^{3+} avec celles des ligands qui se trouvent dans leurs directions. On obtient ainsi :

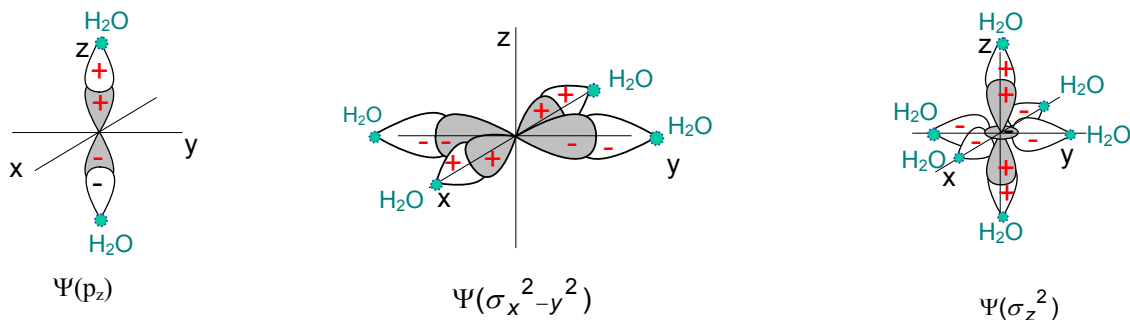
$$\begin{aligned} \Psi(p_x) &= C_3(4p_x) \oplus C_4(\sigma_4 - \sigma_2) \\ \Psi(p_y) &= C_3(4p_y) \oplus C_4(\sigma_3 - \sigma_5) \\ \Psi(p_z) &= C_3(4p_z) \oplus C_4(\sigma_1 - \sigma_6) \\ \Psi(\sigma_{x^2-y^2}) &= C_5(3d_{x^2-y^2}) \oplus C_6(\sigma_4 + \sigma_2 - \sigma_5 - \sigma_3) \\ \Psi(\sigma_z^2) &= C_7(3d_{z^2}) \oplus C_8(2\sigma_1 + 2\sigma_6 - \sigma_4 - \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_5) \end{aligned}$$

Les fonctions antiliantes Ψ^* correspondantes s'obtiennent en changeant le signe \oplus par le signe $-$.

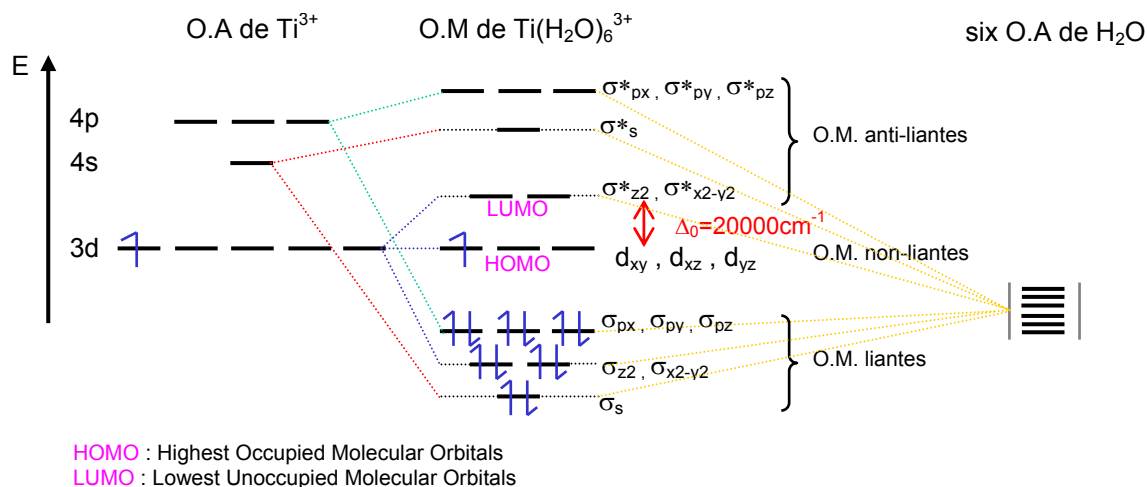


Ci-dessous sont représentés les recouvrements des orbitales atomiques qui conduisent aux orbitales moléculaires liantes :





Le **diagramme d'énergie des orbitales moléculaires** de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est présenté ci-dessous. Les six paires d'électrons apportés par les ligands et l'électron de l'ion Ti^{3+} occupent les OM de plus basse énergie. Le dernier niveau occupé (HOMO) correspond à une orbitale moléculaire triplement dégénérée de type t_{2g} alors que le premier niveau non occupé (LUMO) correspond à une orbitale moléculaire doublement dégénérée de type e_g . On comprend facilement que l'absorption d'une énergie lumineuse adéquate (ΔE) permettra de faire passer un électron de l'orbitale moléculaire HOMO à l'orbitale moléculaire LUMO. Ce résultat est tout à fait identique à celui observé dans la théorie du champ cristallin, seule la nature de la liaison est changée.



Conclusion

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 HOMO et LUMO.

Conclusion Générale

La couleur des complexes des éléments **d** est expliquée par des transitions électroniques (**d-d**) entre niveaux d'énergie. Les propriétés magnétiques, spin élevé ou spin faible, sont dues respectivement au respect ou au non respect de la règle de Hund pour le remplissage des niveaux d'énergie par les électrons du cation seul - **Théorie du champ des ligands** - ou par l'ensemble des électrons de valence du cation et des ligands - **Théorie des OM** -.

Un complexe **incolore** est toujours **diamagnétique**
 Un complexe **paramagnétique** est toujours **coloré**

Remarque

Les transitions **d-d** n'expliquent pas la couleur soutenue de KMnO_4 (violet), K_2CrO_4 (jaune) et de bien d'autres composés. La couleur du permanganate de potassium est due à l'ion $[\text{MnO}_4]^-$ (géométrie tétraédrique). Cette couleur n'est pas due à une transition **d-d**, car Mn^{VII} est un ion d^0 , mais à un transfert de charge (**TC**) d'un électron du ligand O^{2-} vers le cation Mn^{VII} . Ceci est la deuxième explication de la couleur des composés engageant des éléments de transition.