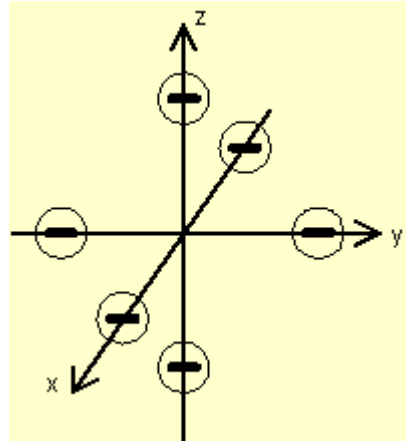
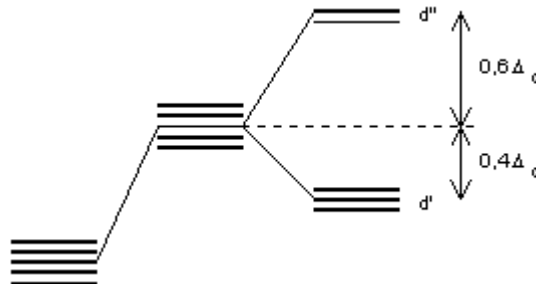


1. Modèle du champ cristallin

1.1 Modification des niveaux d'énergie des OA d d'un métal sous l'effet d'un champ octaédrique créé par 6 ligands (représentés par 6 charges négatives)

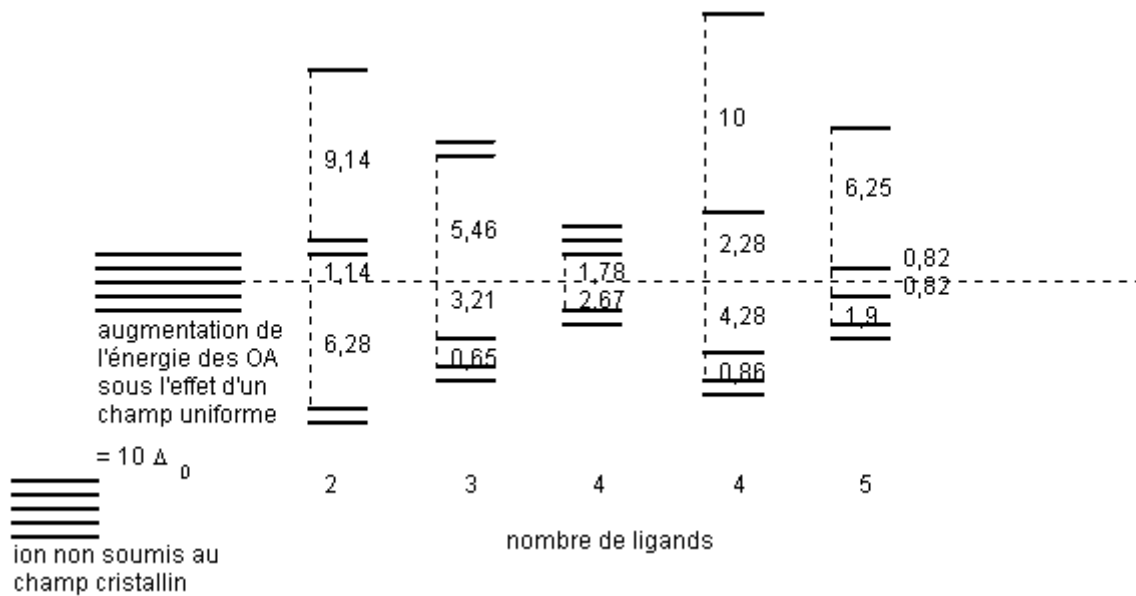


Les OA d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont déstabilisées, alors que les OA d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} sont relativement stabilisées. On appelle ce type de distinction une levée de dégénérescence ou "splitting" :



1.2. Splitting pour d'autres types d'environnements.

Voici, proportionnelles à la force du champ électrostatique créé par les ligands, les énergies des divers niveaux "d" apparaissant dans chaque type d'environnement :

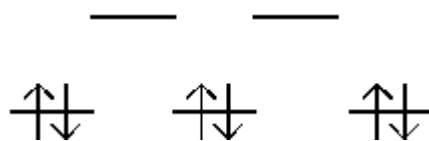


1.3. Remplissage électronique.

Les orbitales d présentent maintenant des niveaux d'énergie différents. Il semble logique à priori d'appliquer à tous les cas le principe d'énergie croissante. Mais certains ligands créent un champ électrostatique si faible que ce principe n'est pas applicable, et il faut alors appliquer la règle de Hund. On appelle le type normal, un complexe à champ fort, et le second type, un complexe à champ faible.

1.3.1. Complexe à champ fort

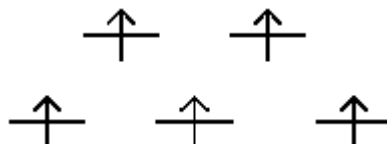
Prenons l'exemple de l'ion hexacyanoferrate^{+II} $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: Lors de la formation des complexes, les électrons de valence (s et d) se retrouvent tous dans les orbitales d, quel que soit le degré d'oxydation du métal. Ici, le fer est au d_{ox}^{+2} , le nombre d'électrons de valence est donc égal à 6. La structure du complexe est octaédrique, le splitting est donc celui indiqué en 1.1. :



Comme le remplissage suit la règle de l'énergie croissante, les 6 électrons se disposent comme indiqué sur la figure ci-dessus. On constate que la somme des nombres quantiques de spin $(= 3 \times [-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}])$ est nulle. Cet ion est donc diamagnétique. On dit qu'il est à spin faible. On constate d'autre part que cet ion métallique, pour pouvoir créer 6 liaisons avec les 6 ligands, doit pouvoir fournir 6 OA vides (il s'agit ici de liaisons de type "datives"). Fe^{+II} pourra utiliser à cet effet 2 OA 3d, 1 OA 4s et 3 OA 4p, qu'il va hybrider pour obtenir 6 OA équivalentes " d^2sp^3 ". On démontre ici la réalité de cette hybridation pour les composés octaédriques.

1.3.2. Complexes à champ faible.

L'exemple typique en est $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. L'ion Fe^{+III} possède 5 électrons de valence qui vont se répartir dans les 5 OA d selon la règle de Hund, malgré l'existence d'un faible "splitting" :



On constate ici que la somme des nombres quantiques de spin est égale à + 2,5. On dit qu'il est à spin fort, car il est fortement paramagnétique. Il faut remarquer que les complexes à champ fort sont à spin faible, et que ceux à champ faible sont à spin fort. Pour créer 6 liaisons avec les ligands H_2O , l'ion Fe^{+III} va utiliser les OA suivantes : 1 OA 4s, 3 OA 4p et 2 OA 4d (hybridation sp^3d^2).

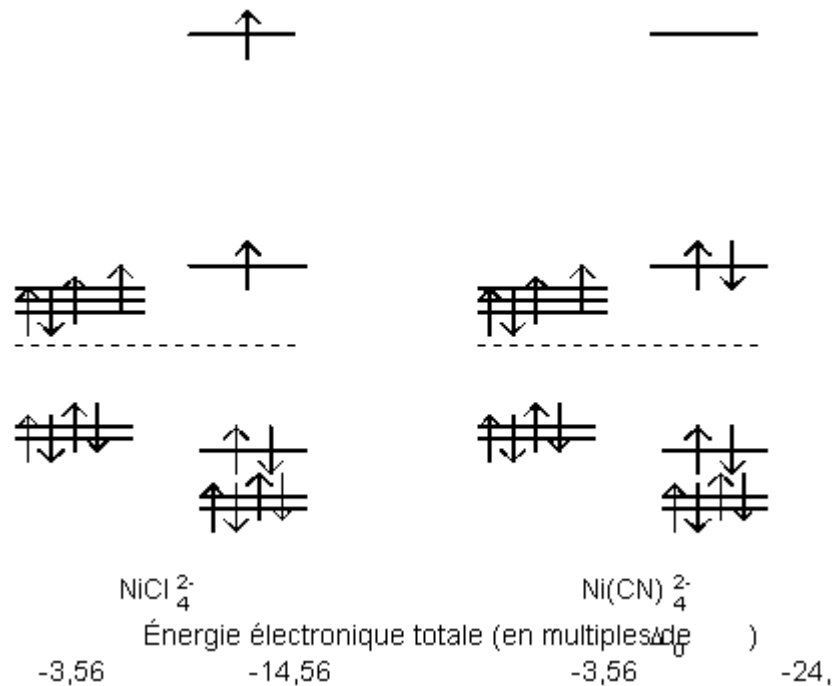
2. Quelques exemples.

2.1. $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Le fer est au d_{ox}^0 zéro. Il possède donc 8 électrons de valence. Comme le monoxyde de carbone est un ligand à champ fort le spin minimum est obtenu lorsque 4 OA sont remplies totalement, tout en respectant le principe d'énergie croissante. Une seule structure permettant 5 liaisons présente cette propriété : la structure bipyramidale trigonale. On vérifie que les 5 OA hybrides permettant les liaisons avec les ligands sont : l'OA $3d_{x^2-y^2}$, l'OA 4s et les 3 OA 4p (dsp^3).

2.2. $\text{Ni}(\text{Cl})_4^{2-}$ et $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$

Le Nickel, au d_{ox}^{+2} , comporte 8 électrons de valence. Le premier ligand crée un champ faible, le second un champ fort. Considérons les remplissages et les énergies totales dans les deux cas pour les structures tétraédrique et plan-carré.



Mais la valeur de $-14,56 \Delta_0$ ne doit pas faire illusion : comme on applique ici la règle de Hund, la configuration $(d_{x^2-y^2})^2 (d_{xy})^2 (d_{z^2})^2 (d_{xz})^1 (d_{yz})^1$ est possible, ce qui donne à la structure une énergie de $+10,28 \Delta_0$, nettement plus élevée que les $+5,34 \Delta_0$ obtenus pour la valeur maximale de l'énergie pour la structure tétraédrique. C'est pourquoi NiCl_4^{2-} est tétraédrique, et Ni(CN)_4^{2-} plan-carré (et diamagnétique).

2.3. Co(CN)_6^{3-} et Co(CN)_6^{4-}

Tous deux sont octaédriques et à champ fort. Le remplissage est le suivant : (7 électrons de valence pour Co^{+II} et 6 électrons de valence pour Co^{+III})



Comme la différence d'énergie entre d' et d'' est grande, il sera facile à Co(CN)_6^{4-} de perdre un électron pour donner Co(CN)_6^{3-} , (d'où un potentiel rédox de 0,36V) alors que $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$, $(d^1)^5 (d^0)^2$ perdra difficilement un électron pour donner $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, $(d^1)^4 (d^0)^2$ (d'où le potentiel rédox de 1,80V)

3. Propriétés des complexes.

3.1. Série spectrochimique.

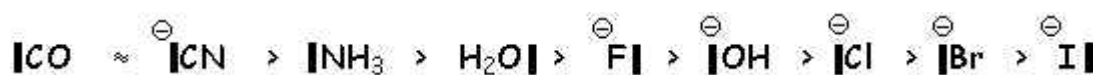
Considérons la série de composés octaédriques $\text{Cu(H}_2\text{O)}_6^{2+}$, $\text{Cu(NH}_3)_6^{2+}$, Cu(CN)_6^{2-} . Le premier absorbe vers 800 nm, il est bleu pâle ; le second absorbe vers 600 nm (dans

l'orange), il est bleu foncé ; le troisième absorbe dans l'UV, il est incolore. On peut montrer que cette absorption est liée à la transition d'un électron d'une OA d' à une OA d".

Cette transition est possible dans les trois cas, seule la différence d'énergie entre ces OA diffère : elle est très forte pour $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$, très faible pour $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. Comme $\Delta E = hc/\lambda$, on comprend que le premier absorbe pour de faibles longueurs d'onde, le second pour des valeurs bien plus élevées.

L'étude, pour un même métal, de divers ligands, permet de les classer en fonction de la valeur du champ créé par eux sur le métal. On appelle cette classification la "série spectrochimique", où CN^- et CO sont les ligands les plus "forts", etc. La limite entre ligands à champ fort et à champ faible se situe aux environs de NH_3 . Tantôt celui-ci est à champ fort (avec Co), tantôt à champ faible (avec Cu)

Série spectrochimique : (ordre de force décroissant)



3.2. Isomérisation dans les complexes.

3.2.1. Isomérisation d'ionisation.

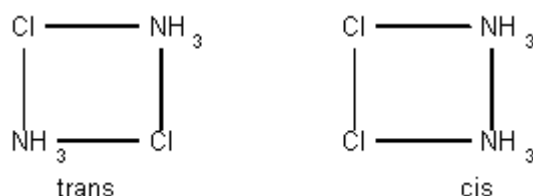
Expérimentalement, il existe deux sortes de composés de formule brute $\text{CoBrSO}_4(\text{NH}_3)_5$, l'un, rouge, qui réagit avec AgNO_3 pour donner un précipité de AgBr , l'autre, violet, qui réagit avec AgNO_3 pour donner un précipité de Ag_2SO_4 .

Le premier est le bromure de pentaamino-sulfato-cobalt^{+III}, ou $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]^+ \text{Br}^-$; le second est le sulfate de bromo-pentaamino-cobalt^{+III} ou $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+} \text{SO}_4^{2-}$

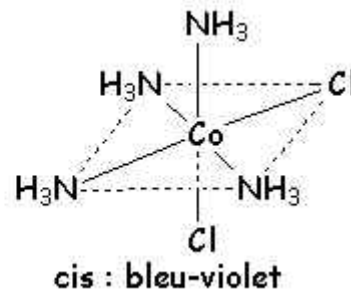
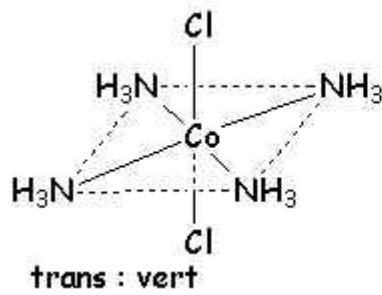
Autres isomères remarquables : $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \text{Cl}^-$ vert sombre et $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \text{3Cl}^-$ violet.

3.2.2. Isomérisation géométrique.

Le diammino-dichloro-platine^{+II} existe sous la forme de deux isomères plan-carré :

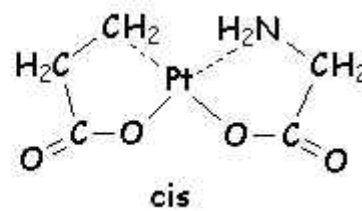
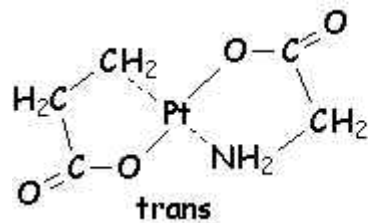


Même chose pour l'ion dichloro-tétraammino-cobalt^{+III} :



Cette isomérisie existe aussi avec des ligands bidentates (tels que l'éthylène diamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, ou l'ion aminoéthanoate $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}^-$

Par exemple il existe deux isomères de diamino-acétato-platine^{+II} :



3.2.3. Isomérisie optique.

L'ion dichloro-diéthylènediamino-cobalt^{+III} présente deux isomères géométriques trans et cis, le dernier pouvant être dédoublé en deux énantiomères :

