

La structure électronique des complexes des métaux de transition : Relation Géométrie – Propriétés physiques

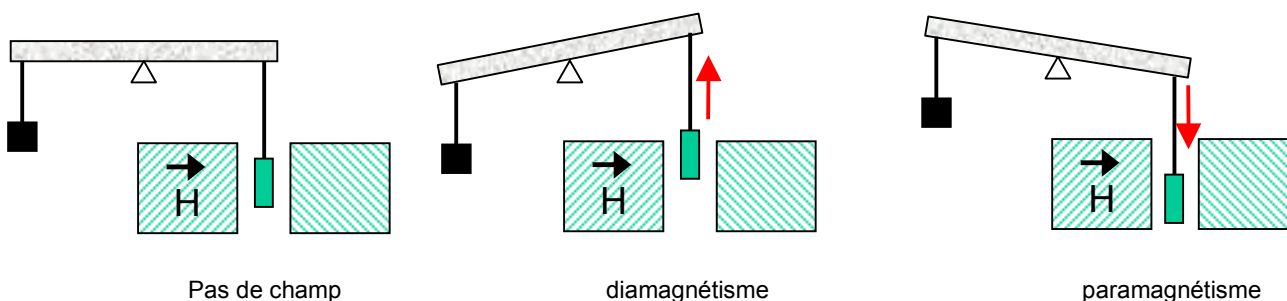
Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou ions appelés ligands. Il est caractérisé par sa géométrie qui dépend de son indice de coordination (nombre de liaisons simples formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands). 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)

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.

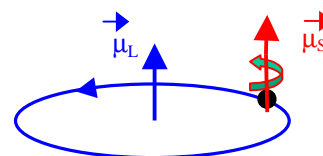


Le moment magnétique M, qui est un moment induit, est la résultante du moment de spin ($\vec{\mu}_S$) et du moment orbital ($\vec{\mu}_L$). Pour un élément de transition engagé dans un complexe, le moment orbital $\vec{\mu}_L$ est le plus souvent nul (parce que bloqué). M ne dépend donc que du moment 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 ; $1\mu_B = N\beta = N \frac{he}{4\pi mc}$)

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

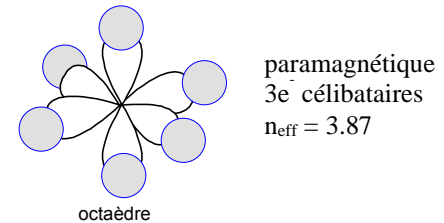
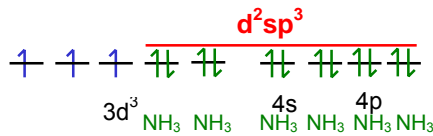
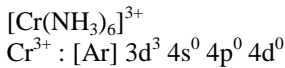
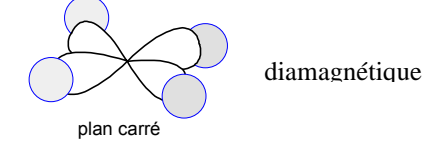
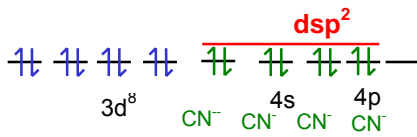
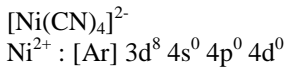
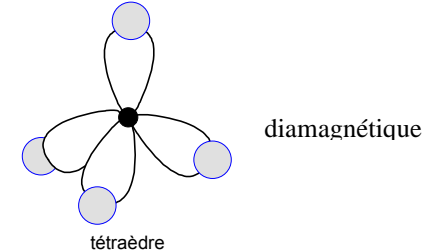
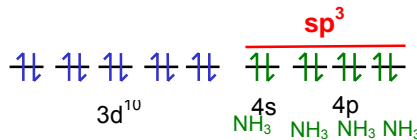
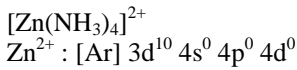
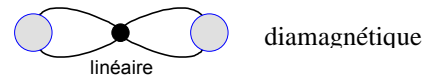
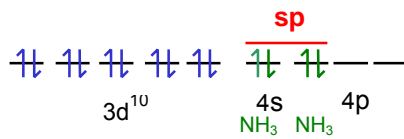
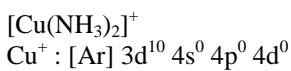
I Théorie de la liaison de valence (Pauling) :

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.

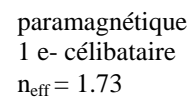
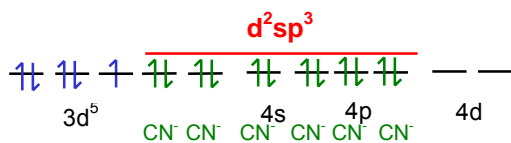
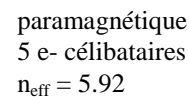
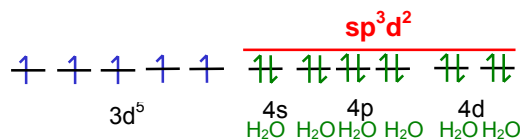
Le type d'orbitale hybride formée est fonction de la géométrie du complexe :

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



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 Fe³⁺ (3d⁵) présente les deux types d'hybridation :



Conclusion :

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

Suite ⇨