

Chimie et Matériaux Inorganiques



Chimie Inorganique

The periodic table is color-coded by groups. A legend box in the upper left defines the fields: Atomic Number, Symbol, and Name. A blue circle highlights Hydrogen (H) and a blue line connects it to Boron (B), Carbon (C), Nitrogen (N), Oxygen (O), and Fluorine (F). A black arrow points from the transition metal block to the group VII 8.

Atomic Number	Symbol	Name			
1	H	Hydrogen			
2	He	Helium			
3	Li	Lithium			
4	Be	Beryllium			
5	B	Boron			
6	C	Carbon			
7	N	Nitrogen			
8	O	Oxygen			
9	F	Fluorine			
10	Ne	Neon			
11	Na	Sodium			
12	Mg	Magnesium			
13	Al	Aluminum			
14	Si	Silicon			
15	P	Phosphorus			
16	S	Sulfur			
17	Cl	Chlorine			
18	Ar	Argon			
19	K	Potassium			
20	Ca	Calcium			
21	Sc	Scandium			
22	Ti	Titanium			
23	V	Vanadium			
24	Cr	Chromium			
25	Mn	Manganese			
26	Fe	Iron			
27	Co	Cobalt			
28	Ni	Nickel			
29	Cu	Copper			
30	Zn	Zinc			
31	Ga	Gallium			
32	Ge	Germanium			
33	As	Arsenic			
34	Se	Selenium			
35	Br	Bromine			
36	Kr	Krypton			
37	Rb	Rubidium			
38	Sr	Strontium			
39	Y	Yttrium			
40	Zr	Zirconium			
41	Nb	Niobium			
42	Mo	Molybdenum			
43	Tc	Technetium			
44	Ru	Ruthenium			
45	Rh	Rhodium			
46	Pd	Palladium			
47	Ag	Silver			
48	Cd	Cadmium			
49	In	Indium			
50	Sn	Tin			
51	Sb	Antimony			
52	Te	Tellurium			
53	I	Iodine			
54	Xe	Xenon			
55	Cs	Cesium			
56	Ba	Barium			
57-71	Lanthanide Series				
72	Hf	Tantalum			
73	Ta	Tantalum			
74	W	Tungsten			
75	Re	Rhenium			
76	Os	Osmium			
77	Ir	Iridium			
78	Pt	Platinum			
79	Au	Gold			
80	Hg	Mercury			
81	Tl	Thallium			
82	Pb	Lead			
83	Bi	Bismuth			
84	Po	Polonium			
85	At	Astatine			
86	Rn	Radon			
87	Fr	Francium			
88	Ra	Radium			
89-103	Actinide Series				
104	Rf	Rutherfordium			
105	Db	Dubnium			
106	Sg	Seaborgium			
107	Bh	Bohrium			
108	Hs	Hassium			
109	Mt	Mitlerium			
110	Ds	Darmstadtium			
111	Rg	Röntgenium			
112	Cn	Copernicium			
113	Uut	Ununtrium			
114	Fl	Flerovium			
115	Uup	Ununpentium			
116	Lv	Livermorium			
117	Uus	Ununseptium			
118	Uuo	Ununoctium			

Classification Key:

- Alkali Metal
- Alkaline Earth
- Transition Metal
- Basic Metal
- Semimetal
- Nonmetal
- Halogen
- Noble Gas
- Lanthanide
- Actinide

Chimie organique vs ... chimie inorganique

Matériaux Inorganiques



luminophores



cellule solaire



piles et batteries



LED



CD/DVD :
stockage optique (lasers)
CD-R : phatlocyanines MdT



semiconducteurs



disque dur : stockage
magnétique

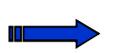
Chimie et Matériaux Inorganiques



matériau/application



propriété



chimie

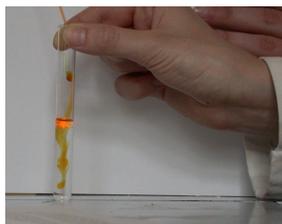


concepts fondamentaux

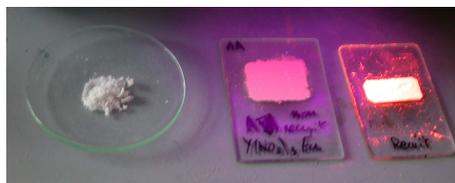
LED



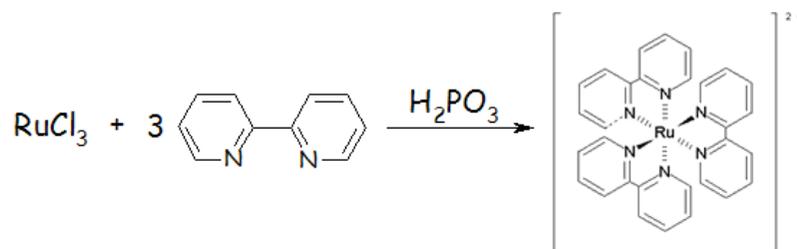
chimiluminescence



luminophores



réaction de substitution



moléculaire

combustion



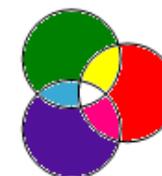
solide

réactivité

stabilité cinétique
Stabilité thermodynamique
mécanismes associatif/dissociatif
lois de vitesse
effet *trans*, stéréosélectivité

luminescence

émission vs absorption

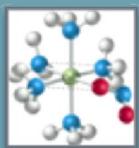


fluorescence/phosphorescence
lanthanides, lasers

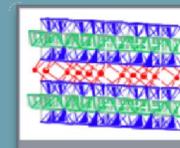
optique : émission de lumière

1. Matériaux Inorganiques

Propriétés optiques, magnétiques, électroniques, ...



Approche moléculaire



Approche solide



1. Théorie du champ de ligands et transitions $d-d$

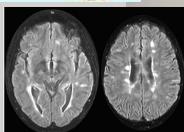
TP Solvatochromie

Préceptorat 1. Champ de ligands

Préceptorat 2. Couleurs



1'. Magnétisme



2. Propriétés électroniques moléculaires

TP Solvatochromie

TP Luminescences



3. Luminescence et lasers

TP Luminescences

TD 1. Lanthanides



4. Semiconducteurs, jonctions p-n

TP lames SnO_2



5. Electrons piégés : photographie, couleurs, centres colorés

TP photo

TP Electrochromie



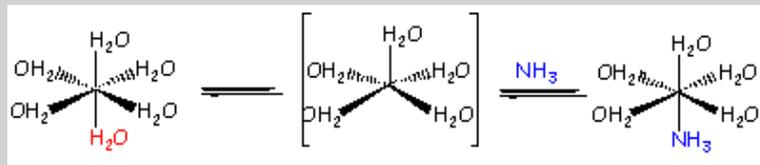
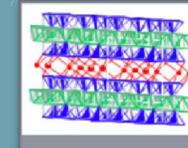
2. Chimie Inorganique



Approche moléculaire



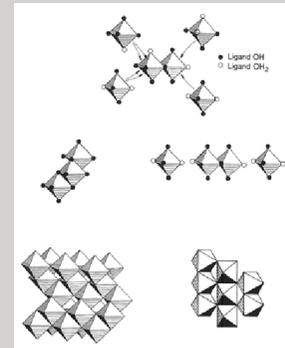
Approche solide



7. Réactivité des complexes inorganiques

Préceptorat 3. Réactivité

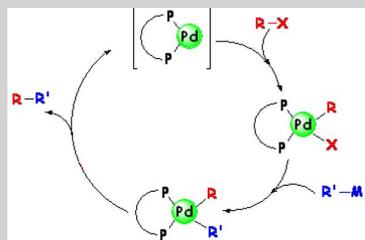
TP Solvatochromie, Luminescences



6. Combustion et Chimie douce

Préceptorat 3. Réactivité

TP Electrochromie, Luminescence

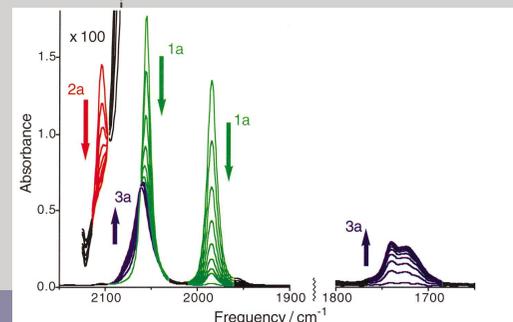


8. Chimie organométallique

TD 2. Chimie organométallique

Caractérisation des complexes

Préceptorat 4. Identification des
Composés Inorganiques



Chimie et Matériaux Inorganiques

Les points essentiels...



- ✓ 24h de cours + 4h de TD + 42h de TP + 8h de tutorats + 2h d'examen (partie B)
- ✓ 2 polycopiés, exercices en cours
- ✓ **TP CMI** = TP de CHIMIE ⇒ **BLOUSE**
= applications et approfondissements du cours ⇒ **venir avec ses polys...**

Pré-requis de TP : la première heure des TP !

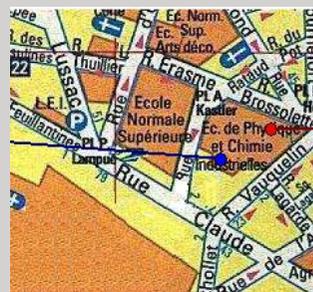
Exos sur l'essentiel des chapitres 1 à 6 (cf. exos de cours) = note individuelle (= 20% de la note de TP)

Post-requis de TP : la dernière heure des TP !

Exos et QCM sur les points vus en TP = note individuelle (partie A de l'examen final, 8/20)

✓ Travailler la CMI ;-)

- ressources pédagogiques
(cours, TD, TP, tutorats, examens)
site internet des cours de l'ESPCI :
<http://cours.espci.fr/site.php?id=26>
- cours en ligne sur internet



➤ livres de Chimie Inorganique
à la bibliothèque de l'école !

Bibliothèque
Esc. C, 1^{er} étage

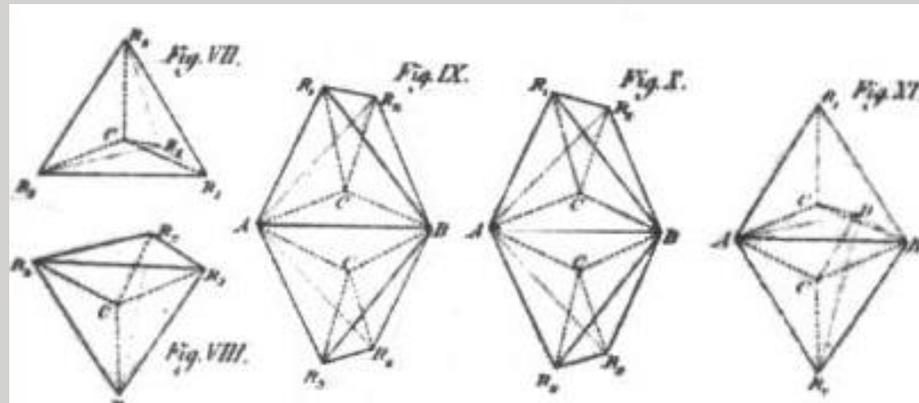
- Venir nous voir ou nous écrire pour poser des questions ou vérifier un résultat

Corinne Soulié-Ziakovic
Esc. C, 3^{ème} étage, D421
Corinne.Soulie@espci.psl.eu

Sophie Norvez
Esc. E, 3^{ème} étage, E310
Sophie.Norvez@espci.psl.eu

1 - Propriétés optiques

théorie du champ de ligands



Alfred Werner - Nobel de Chimie 1913

I – Approche solide : saphirs et impuretés colorées



Diamant jaune

4 – Semiconduction
bandgap

Améthyste

3 – Electrons piégés dans
les solides
centres colorés

Rubis

1 - CFT/CLT
transitions *d-d*

Lapis-Lazuli

2 - Propriétés électroniques
moléculaires
transfert de charge

1. Composés de substitution

I-1

Rubis et arc-en-ciel de saphirs



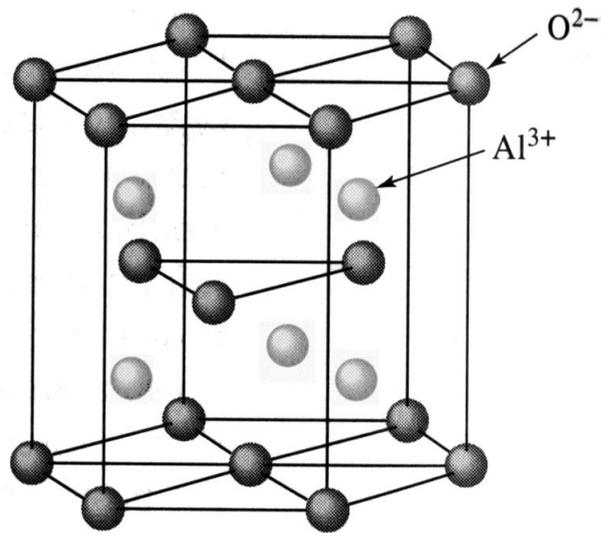
Des pierres jumelles...

I-1

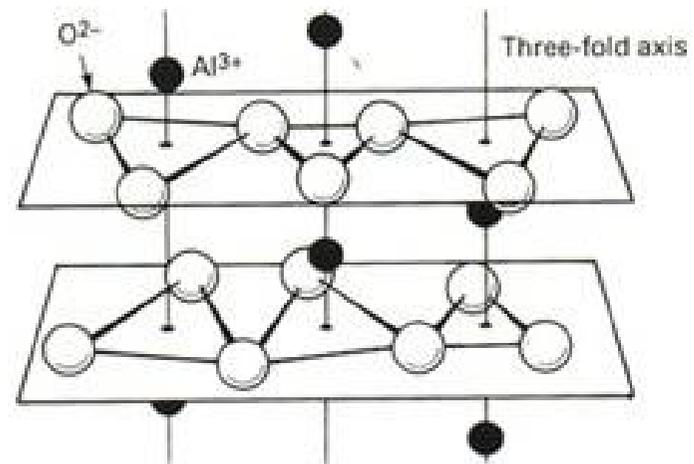


... même structure cristalline !

Structure *Corindon* Al_2O_3

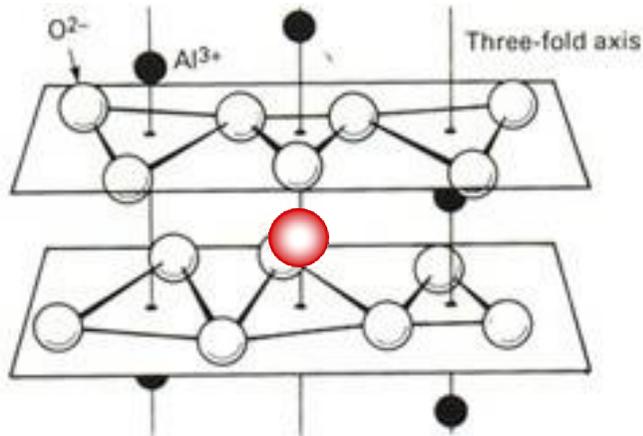


R-3c



Différence de couleur ?

I-1



Corindon = incolore

Substitution des Al^{3+} par M^{n+}

0.1 - 1% d'ions métalliques



$\text{Fe}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$



Cr^{3+}



Ni^{3+}



$\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$



$\text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+}$



Fe^{3+}



Cr^{3+}

saphirs

rubis



Cation d'un *métal de transition* M^{n+}



Les métaux de transition

bloc *d*

1 H Hydrogen	2 IIA 2A Be Beryllium											13 IIIA 3A Al Aluminum	14 IVA 4A C Carbon	15 VA 5A N Nitrogen	16 VIA 6A O Oxygen	17 VIIA 7A F Fluorine	18 Ne Neon
3 Li Lithium	4 Be Beryllium											5 B Boron	6 C Carbon	7 N Nitrogen	8 O Oxygen	9 F Fluorine	10 Ne Neon
11 Na Sodium	12 Mg Magnesium	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VII 8	9 VII 8	10 VII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 Al Aluminum	14 Si Silicon	15 P Phosphorus	16 S Sulfur	17 Cl Chlorine	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titanium	23 V Vanadium	24 Cr Chromium	25 Mn Manganese	26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Copper	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Selenium	35 Br Bromine	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdenum	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Tin	51 Sb Antimony	52 Te Tellurium	53 I Iodine	54 Xe Xenon
55 Cs Cesium	56 Ba Barium	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantalum	74 W Tungsten	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platinum	79 Au Gold	80 Hg Mercury	81 Tl Thallium	82 Pb Lead	83 Bi Bismut	84 Po Polonium	85 At Astatine	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Cn Copernicium	113 Uut Ununtrium	114 Fl Flerovium	115 Uup Ununpentium	116 Lv Livermorium	117 Uus Ununseptium	118 Uuo Ununoctium
		57 La Lanthanum	58 Ce Cérium	59 Pr Praseodymium	60 Nd Néodymium	61 Pm Prométhium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Hölmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutétiem	
		89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Proactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium	

Configuration électronique 1^{ère} série $4s^2 3d^n$, $n = 1..10$

Pourquoi l'aluminium perd sa place...

I-1

Substitution des Al^{3+} par M^{n+}

! rayons ioniques

en substitution : 15% max. du rayon



! charges

respect de l'électro-neutralité du cristal

Al^{3+}



Cr^{3+}



$\text{Fe}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$

2. Métaux de transition

$0.57 < r < 0.77 \text{ \AA}$
DO III ou II/IV

I-2

Configuration : $4s^2$

$3d^1$ \longrightarrow $3d^{10}$

Rayon atomique (Å) :



DO :

1.61 1.45 1.32 1.25 1.24 1.24 1.25 1.25 1.28 1.33

II : $4s^0 3d^n$

+2 +2 +2 +2 +2 +2 +2 +2 +2

1^{ère} énergie
d'ionisation



III : $4s^0 3d^{n-1}$

+3 +3 +3 +3 +3 +3 +3 +3



0.75 0.67 0.64 0.62 0.65 0.65 0.61 0.60

Pourquoi le corindon est-il incolore ?

I-2

Corindon : Al^{3+} \longrightarrow Al : $3s^2 3p^1$ Al^{3+} :

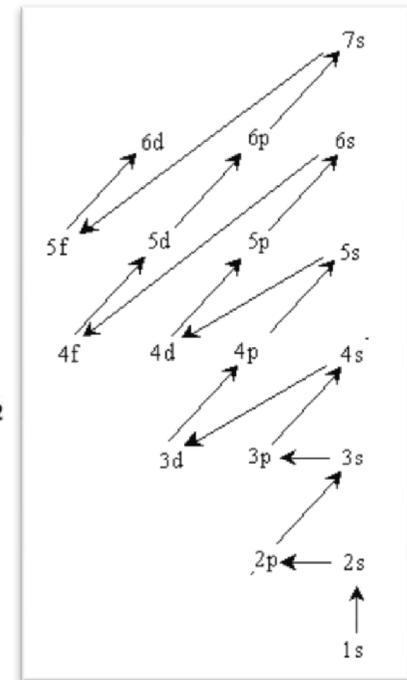
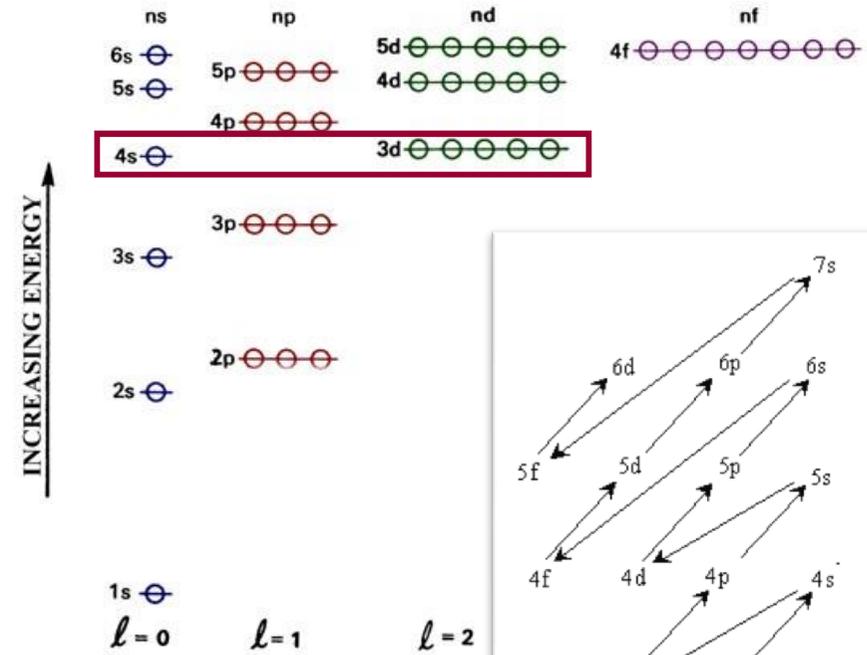
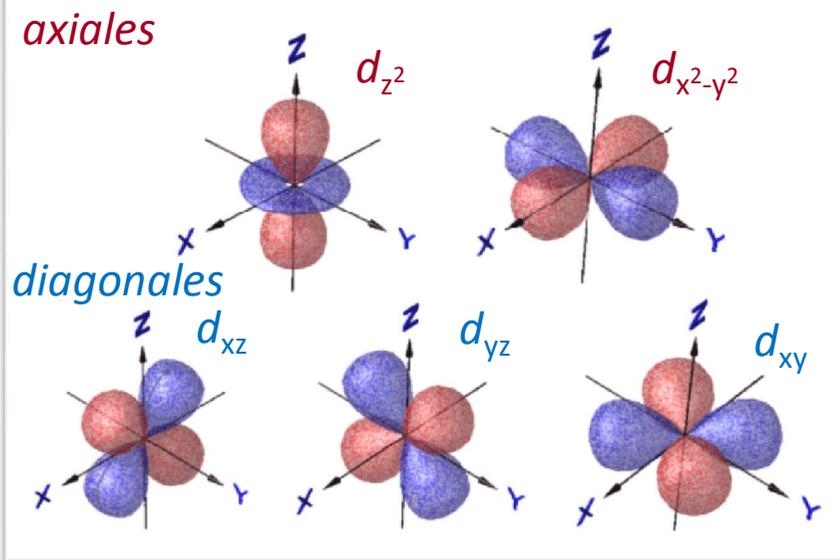
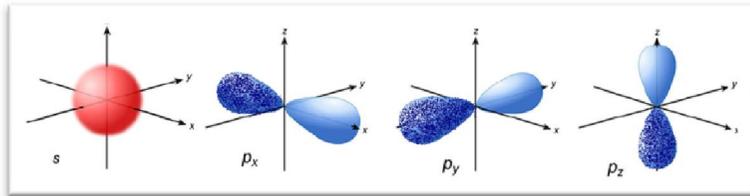
Rubis : Cr^{3+} \longrightarrow Cr : $4s^2 3d^4$ Cr^{3+} :

\longrightarrow présence d' **électrons** dans la couche de valence

\longrightarrow OA **d** vs OA **p** : symétrie et énergie

Les orbitales atomiques d : symétrie et énergie

I-2

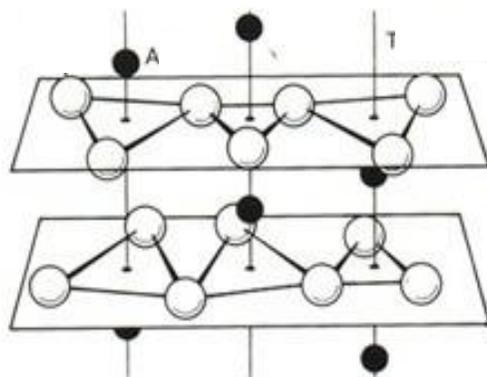


Règle de Klechkowsky

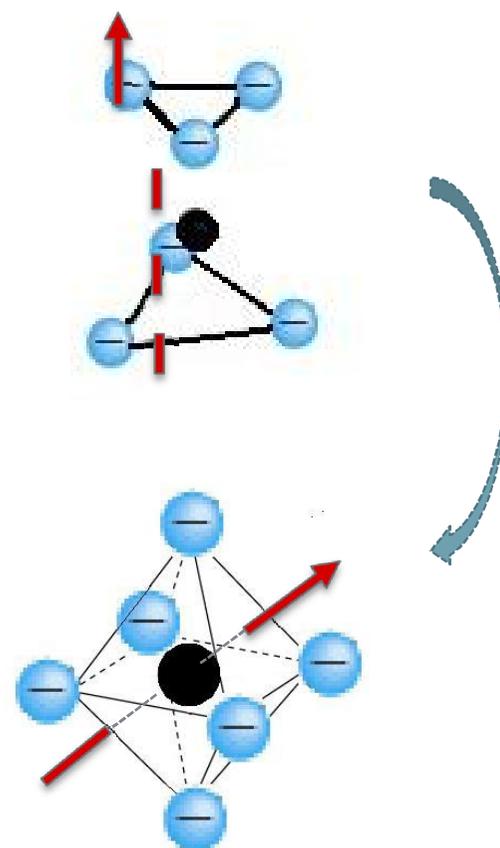
$$4s^2 3d^n$$

3. Champs de ligands et conséquences

I-3



champ de ligands
octaédrique



OA d dans un champ de *ligands* octaédrique

axiales

d_{z^2}

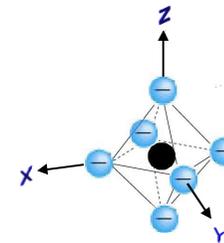
$d_{x^2-y^2}$

diagonales

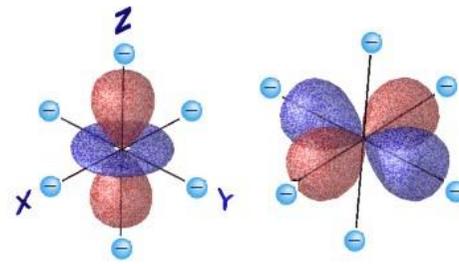
d_{xz}

d_{yz}

d_{xy}



! t_{2g}/e_g : symétrie des OA dans O_h



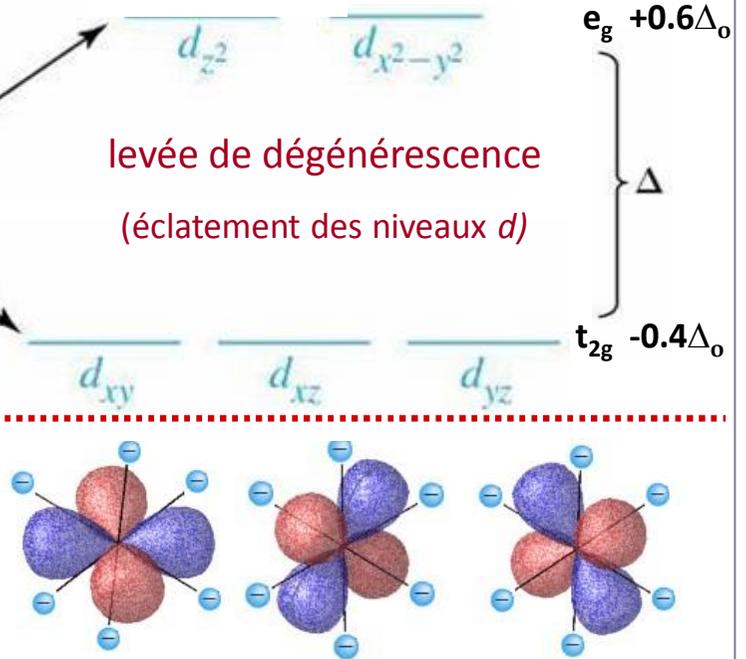
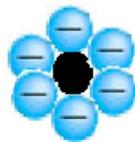
E
N
E
R
G
I
E

0

OA d d'un ion métallique libre (aucun ligand)

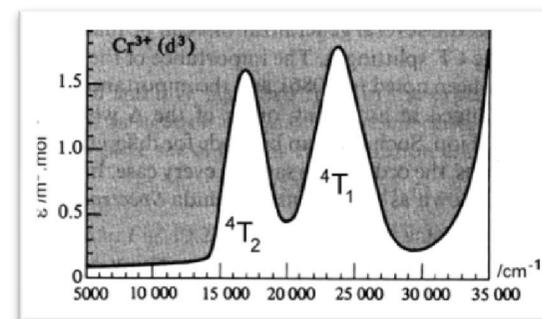
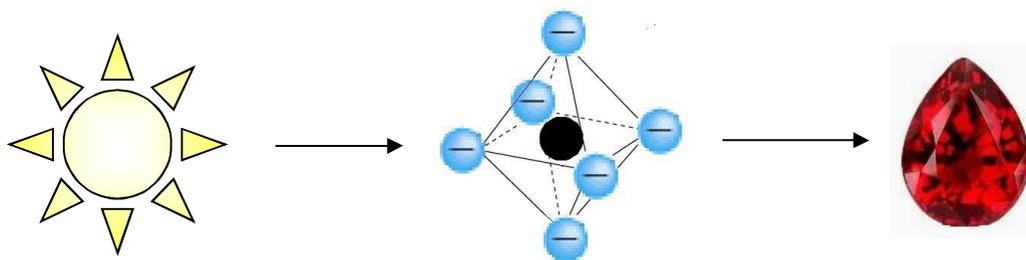
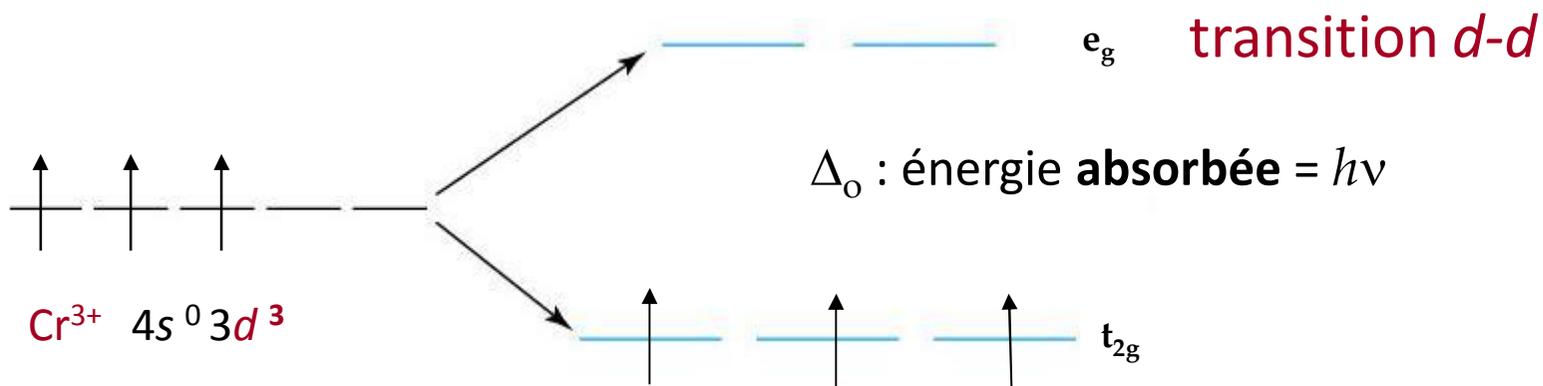


Énergie moyenne des OA d dans un champ de ligands hypothétiquement sphérique



Bon, mais la couleur du rubis dans tout ça ???

I-3

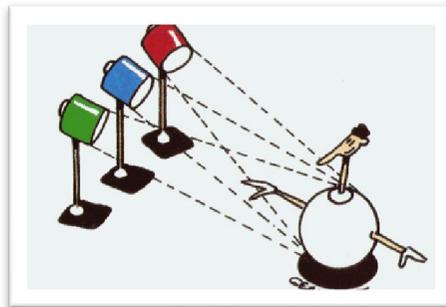


absorbe dans le visible !

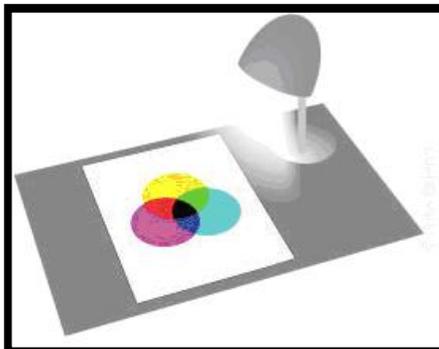
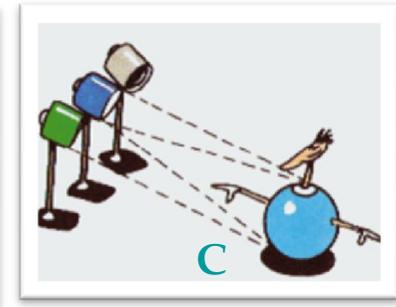
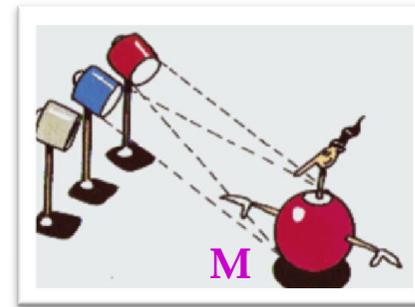
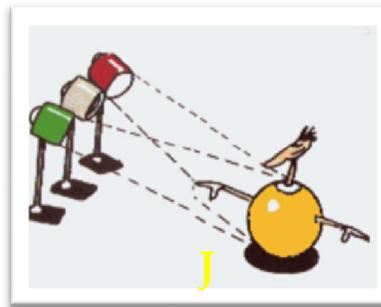
4. Origines de la couleur et spectres optiques

I-4

Pourquoi le rubis est-il rouge ?



système additif
émission



système soustractif
absorption

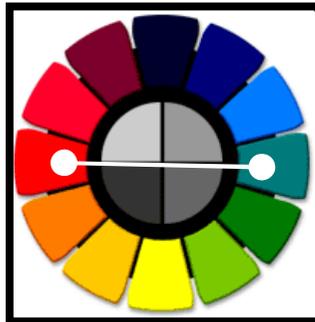


Plus dans 3. *Electrons piégés dans les solides*

4. Origines de la couleur et spectres optiques

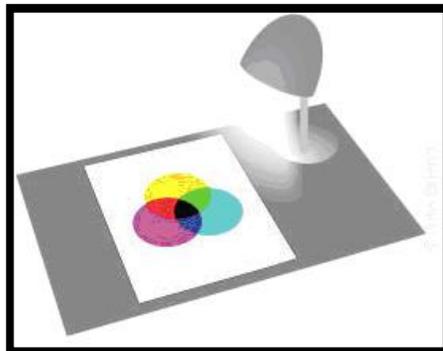
I-4

Pourquoi le rubis est-il rouge ?

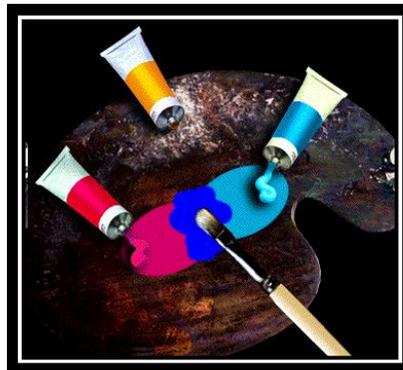


absorbe le cyan !

$$\lambda = 1/\Delta_o = 500 \text{ nm}$$



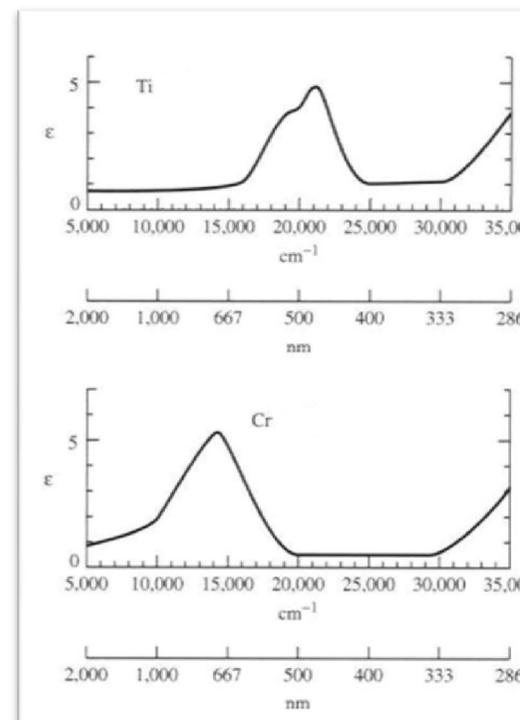
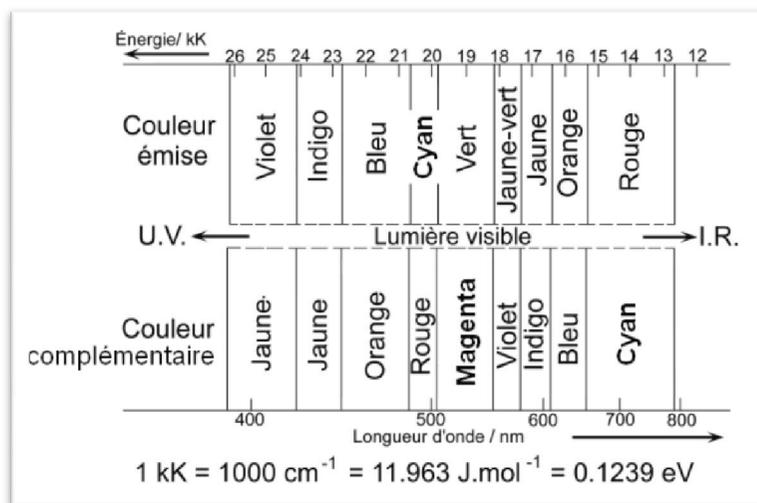
système soustractif
absorption



5. Un peu d'exercice...

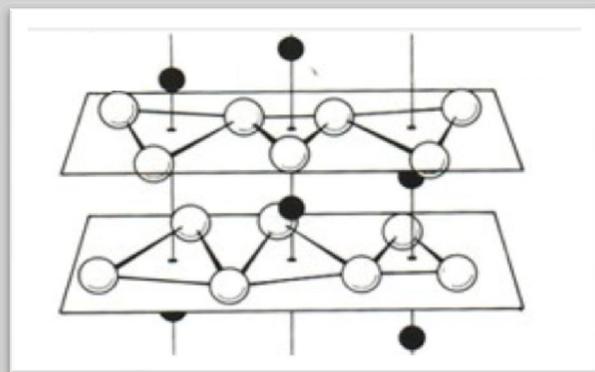


1. Représenter $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
2. Indiquer la configuration électronique des ions métalliques dans les complexes.
3. Représenter les diagrammes des orbitales d des métaux.
4. A l'aide du spectre UV-visible, déterminer la couleur des complexes.



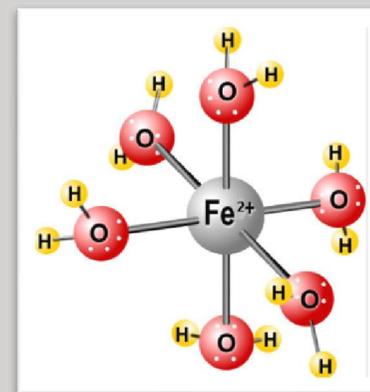
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
89	104	105	106	107	108	109	110		
Ac	Uno	Unn	Unh	Uns	Uno	Une	Unn		

II – Approche moléculaire : chimie de coordination

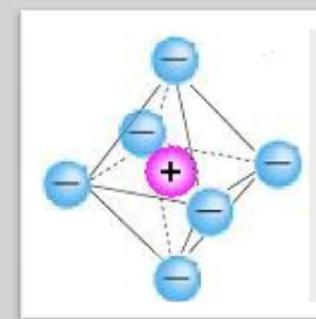


réseau cristallin
interactions ioniques

dissolution



solution
solvation



Approche moléculaire
complexe

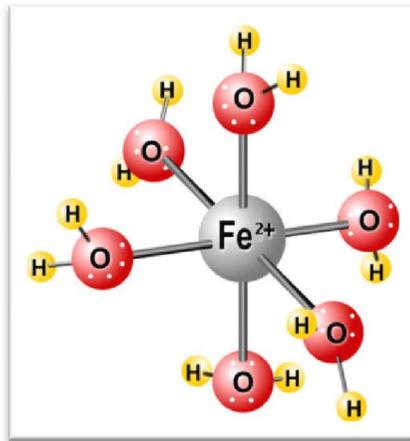
1. Nature de la liaison complexe M-L

II-1

Propriétés des complexes de métaux de transition (couleur, magnétisme, réactivité, ...)



coordinance et géométrie du complexe = f(nature et forme du **ligand**, charge et taille de l'**ion**)
(nombre de ligands)



Liaison M-L : ionique ou covalente ?

Modèle covalent (covalent de coordination = datif)



Théorie des liens de valence

Modèle ionique



Théorie du champ cristallin

Modèle des orbitales moléculaires (covalent)



Théorie du champ de ligands

Théorie des liens de valence

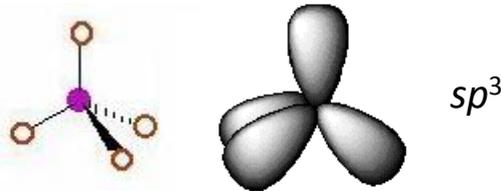


II-1

M : acide de Lewis, lacune (orbitale vide)
 L : base de Lewis, paire libre (orbitale pleine)

interaction M-L : réaction acide/base de Lewis
 → liaison **dativ**e

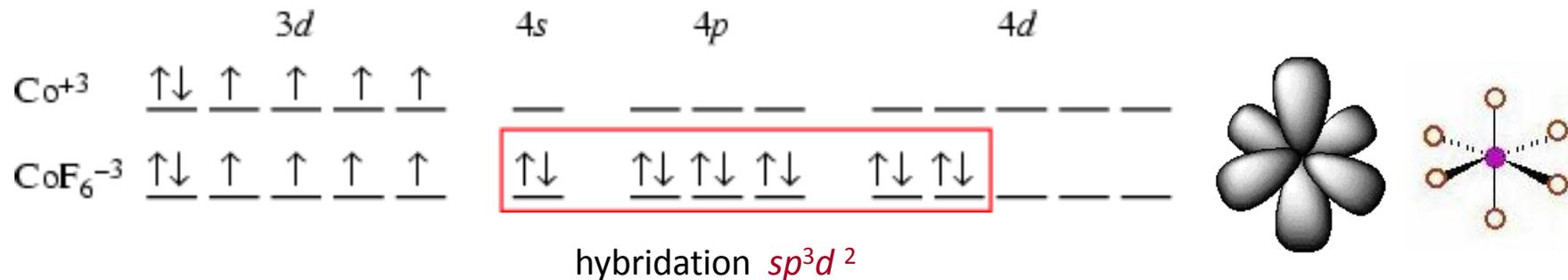
Hybridation de M détermine la géométrie



Géométrie de $[\text{CoL}_6]^{3+}$?

faire X liaisons datives M-L identiques
 faire X OA métalliques vides identiques

Votre avis ???



Très limitée : n'explique pas les propriétés optiques et la réactivité des complexes

Théorie du champ cristallin (CFT)

II-1

M : cation
L : charge ponctuelle négative

liaison ionique

interactions
électrostatiques

M^{n+}

L ou L^{m-}

CFT

attraction



d^n

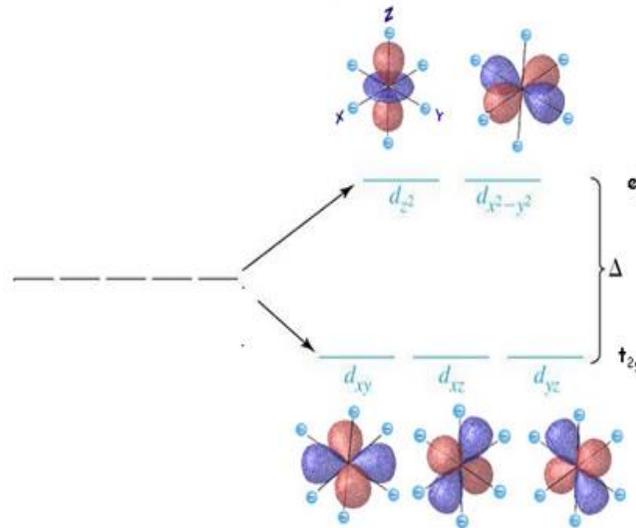
répulsion

stabilité du complexe

réactivité

levée de dégénérescence

couleur, magnétisme



Limitée : ne s'applique pas à des métaux/ligands neutres, n'explique pas la force des ligands

Théorie du champ de ligands (LFT)

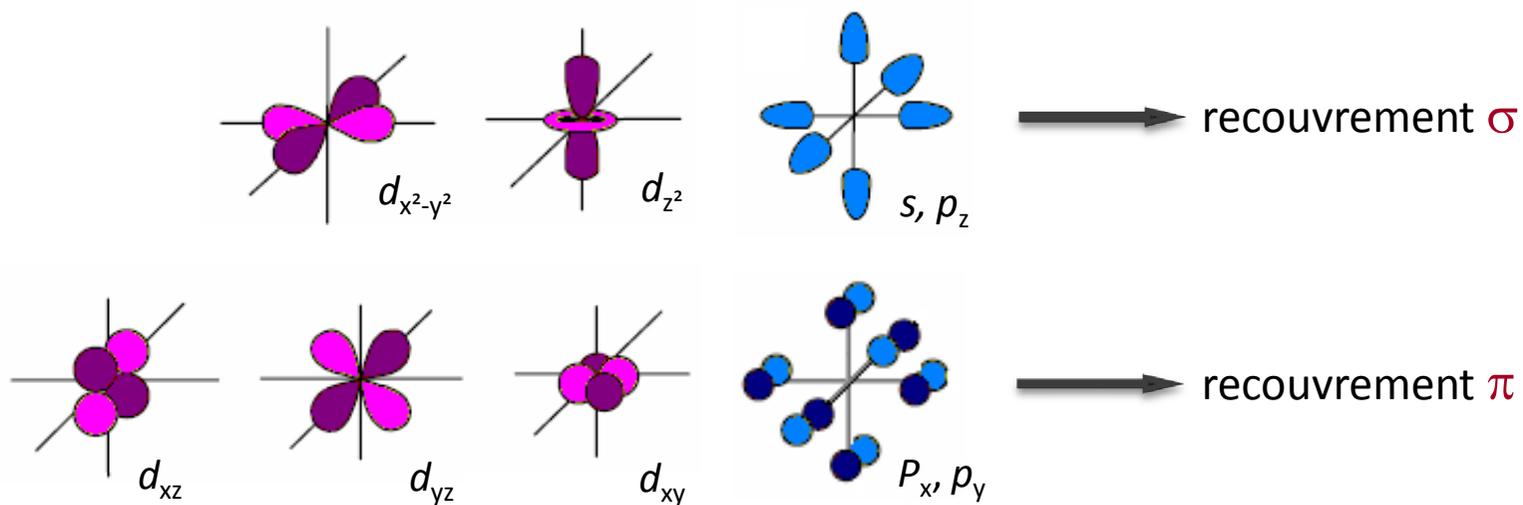
II-1

ajustement de la CFT : liaison **covalente**



\longrightarrow symétrie et orientation des OA importantes !!!

Diagramme des OM construit par recouvrement des OA de M et des L

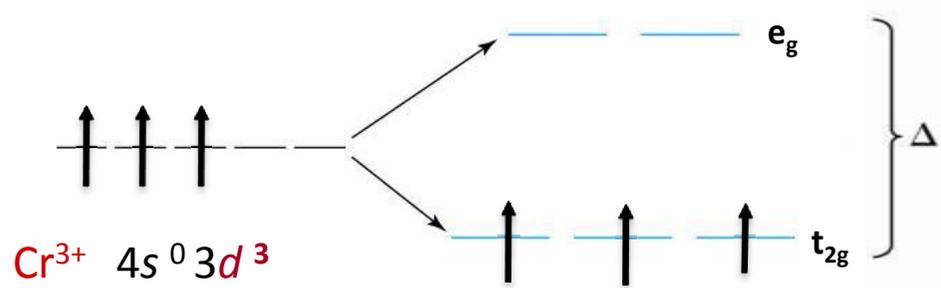
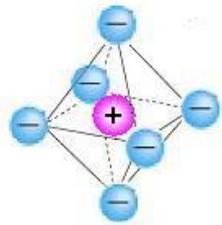


Plus de détails \Rightarrow *cours TDG/Chimie des liaisons* de F. Volatron

2. Comment moduler l'arc-en-ciel ?



II-2

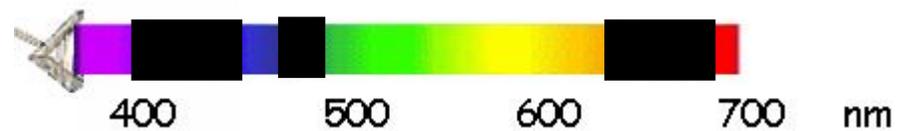
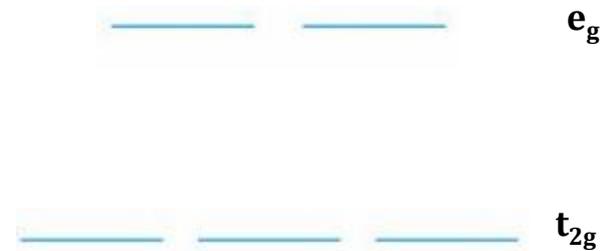


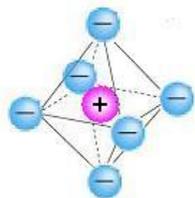
d^n répulsion
 couleur = transition $d-d$
 absorbe le cyan !
 $\lambda = 1/\Delta_o = 500 \text{ nm}$

$\Delta_o = f(\text{répulsion})$

répulsion forte : Δ_o ? *votre avis ?*

répulsion faible : Δ_o ?



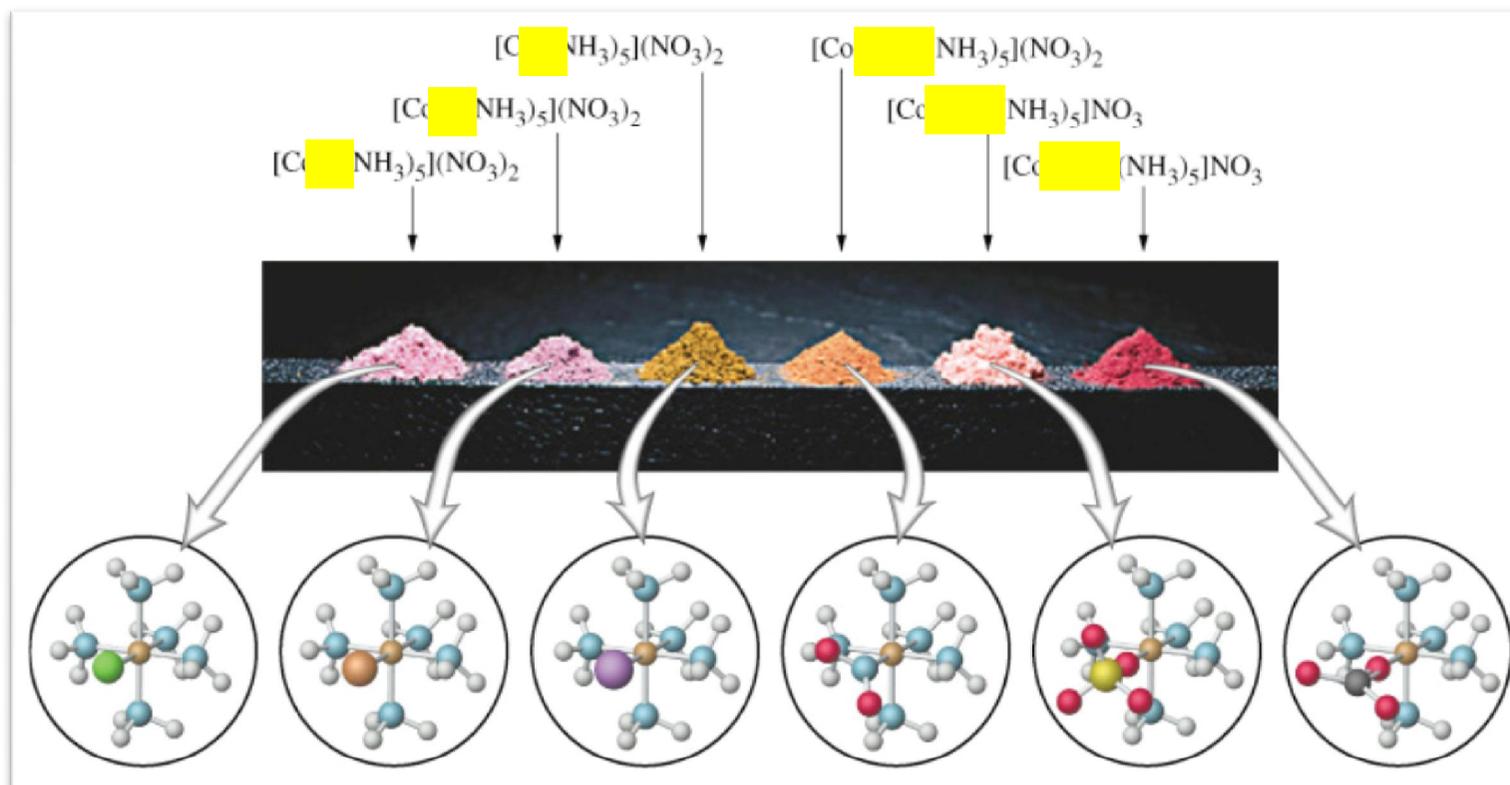


3. Influence des ligands



II-3

$$\Delta_o = f(\text{répulsion})$$



Ligands monodentates et polydentates

II-3

Ligand : se lie au métal par un (hétéro)atome ayant *au moins une paire libre*

hydrure : H^- ! carbanion : C^- !

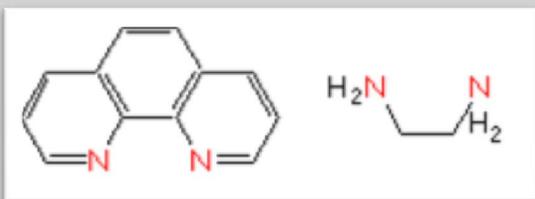
Atomic Number	Symbol	Name			
1	H	Hydrogen			
2	He	Helium			
3	Li	Lithium			
4	Be	Beryllium			
5	B	Boron			
6	C	Carbon			
7	N	Nitrogen			
8	O	Oxygen			
9	F	Fluorine			
10	Ne	Neon			
11	Na	Sodium			
12	Mg	Magnesium			
13	Al	Aluminum			
14	Si	Silicon			
15	P	Phosphorus			
16	S	Sulfur			
17	Cl	Chlorine			
18	Ar	Argon			
19	K	Potassium			
20	Ca	Calcium			
21	Sc	Scandium			
22	Ti	Titanium			
23	V	Vanadium			
24	Cr	Chromium			
25	Mn	Manganese			
26	Fe	Iron			
27	Co	Cobalt			
28	Ni	Nickel			
29	Cu	Copper			
30	Zn	Zinc			
31	Ga	Gallium			
32	Ge	Germanium			
33	As	Arsenic			
34	Se	Selenium			
35	Br	Bromine			
36	Kr	Krypton			
37	Rb	Rubidium			
38	Sr	Strontium			
39	Y	Yttrium			
40	Zr	Zirconium			
41	Nb	Niobium			
42	Mo	Molybdenum			
43	Tc	Technetium			
44	Ru	Ruthenium			
45	Rh	Rhodium			
46	Pd	Palladium			
47	Ag	Silver			
48	Cd	Cadmium			
49	In	Indium			
50	Sn	Tin			
51	Sb	Antimony			
52	Te	Tellurium			
53	I	Iodine			
54	Xe	Xenon			
55	Cs	Cesium			
56	Ba	Barium			
57-71	Lanthanide Series				
72	Hf	Hafnium			
73	Ta	Tantalum			
74	W	Tungsten			
75	Re	Rhenium			
76	Os	Osmium			
77	Ir	Iridium			
78	Pt	Platinum			
79	Au	Gold			
80	Hg	Mercury			
81	Tl	Thallium			
82	Pb	Lead			
83	Bi	Bismut			
84	Po	Polonium			
85	At	Astatine			
86	Rn	Radon			
87	Fr	Francium			
88	Ra	Radium			
89-103	Actinide Series				
104	Rf	Rutherfordium			
105	Db	Dubnium			
106	Sg	Seaborgium			
107	Bh	Bohrium			
108	Hs	Hassium			
109	Mt	Mitnerium			
110	Ds	Darmstadtium			
111	Rg	Roentgenium			
112	Cn	Copernicium			
113	Uut	Ununtrium			
114	Fl	Fleborium			
115	Uup	Ununpentium			
116	Lv	Livermorium			
117	Uus	Ununseptium			
118	Uuo	Ununoctium			
57	La	Lanthanum			
58	Ce	Cérium			
59	Pr	Praseodymium			
60	Nd	Neodymium			
61	Pm	Prométhium			
62	Sm	Samarium			
63	Eu	Europium			
64	Gd	Gadolinium			
65	Tb	Térbium			
66	Dy	Dysprosium			
67	Ho	Holmium			
68	Er	Erbium			
69	Tm	Thulium			
70	Yb	Ytterbium			
71	Lu	Luétium			
89	Ac	Actinium			
90	Th	Thorium			
91	Pa	Proactinium			
92	U	Uranium			
93	Np	Neptunium			
94	Pu	Plutonium			
95	Am	Americium			
96	Cm	Curium			
97	Bk	Berkelium			
98	Cf	Californium			
99	Es	Einsteinium			
100	Fm	Fermium			
101	Md	Mendelevium			
102	No	Nobelium			
103	Lr	Lawrencium			

Ligands monodentates et polydentates

II-3

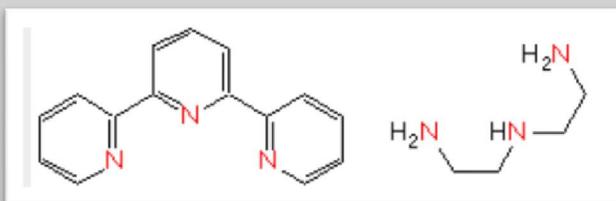
Monodentates : X^- , HO^- , RNH_2 , H_2O

Bidentates :



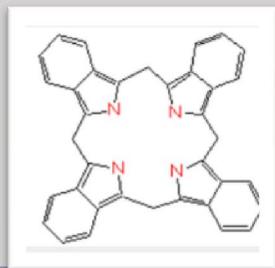
1,10-phénantroline (phen) éthylènediamine (en)

Tridentates :

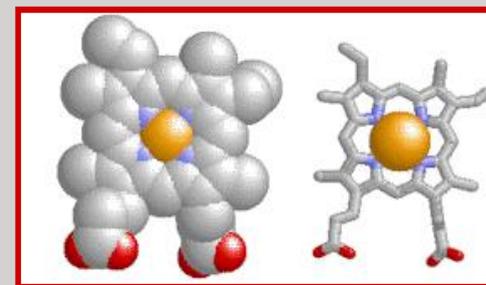
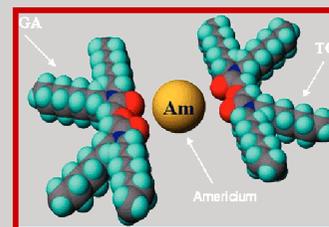
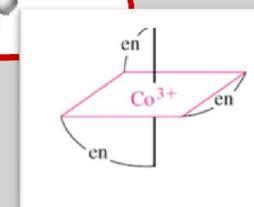
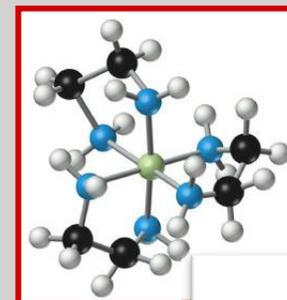
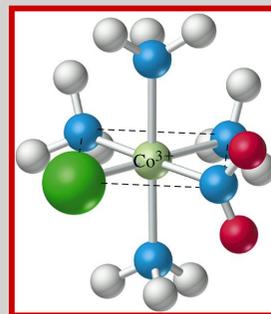


2,2',2''-terpyridine (terpy) diéthylènetriamine (dien)

Tétradentates :



phthalocyanine (pc)

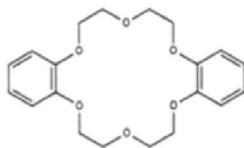
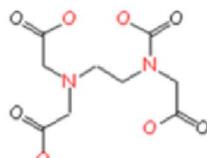


Ligands monodentates et polydentates

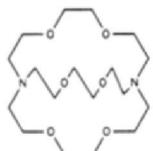
II-3

Polydentates, cryptants, cavitants :

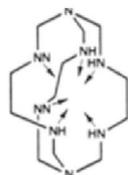
éthylènediaminetétracétate
(EDTA)



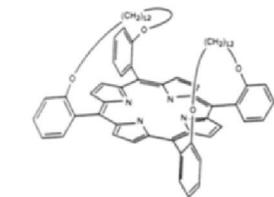
dibenzo-18-couronne-6



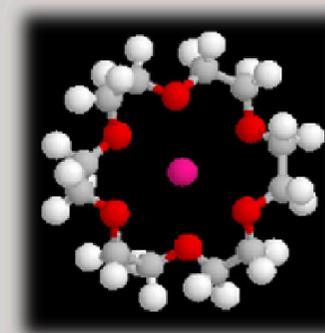
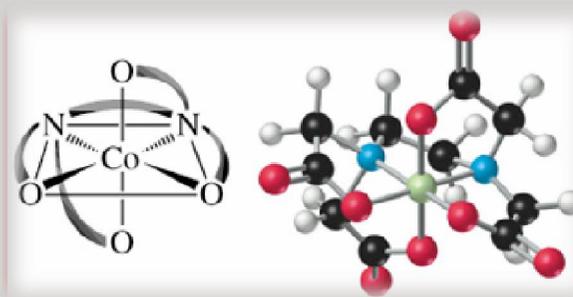
2,2,2-cryptant



sépulchrane



porphyrine en anse de panier



Série spectrochimique

II-3



(abs. 700 nm)



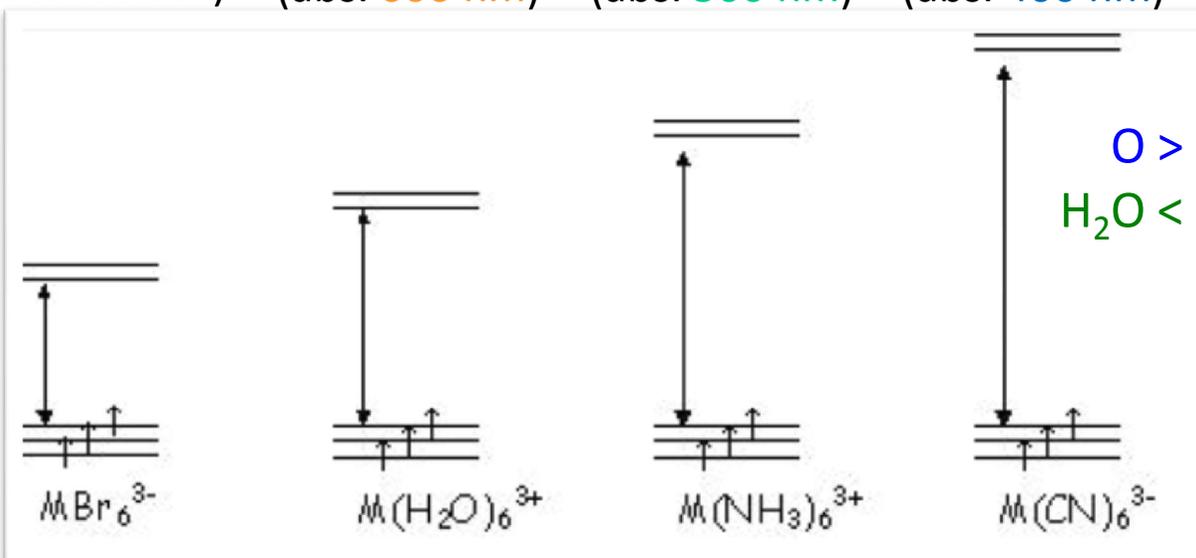
(abs. 600 nm)



(abs. 500 nm)



(abs. 400 nm)



$\text{O} > \text{N} > \text{Br} > \text{C}$
 $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{CN}^- < \text{Br}^-$

Ligands faibles et ligands forts

II-3

série spectrochimique

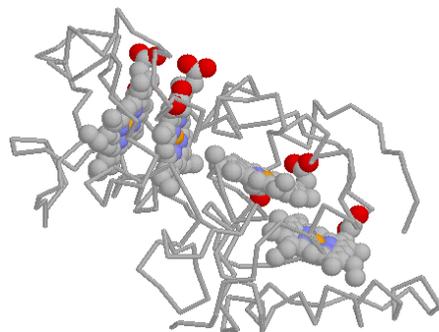
$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^-$, $F^- < \text{urée}, OH^- < ox, O^{2-} < H_2O < NCS^- < py, NH_3 < H_2NCH_2CH_2NH_2 < bpy, phen < NO_2^- < CH_3^-$, $C_6H_5^- < CN^- < CO$

La force d'un ligand est-elle un critère important ?

Stratégie de synthèse ! $[CrCl_6]^{3-} + 6 CN^- \rightarrow [Cr(CN)_6]^{3-} + 6 Cl^-$

$[Cr(CN)_6]^{3-} + 6 Cl^- \not\rightarrow [CrCl_6]^{3-} + 6 CN^-$

Cyanure mortel !



Si CO ou CN^- se lient au fer : non labiles, le cycle s'arrête !

Ligands faibles et ligands forts

II-3

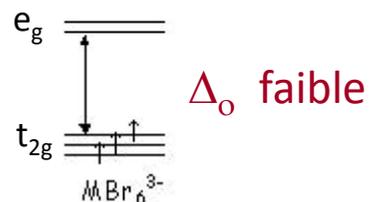
série spectrochimique

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^-$, $F^- < \text{urée}, OH^- < \text{ox}, O^{2-} < H_2O < NCS^- < py$, $NH_3 < H_2NCH_2CH_2NH_2 < bpy, phen < NO_2^- < CH_3^-$, $C_6H_5^- < CN^- < CO$

nombre de paires libres de l'hétéroatome liant

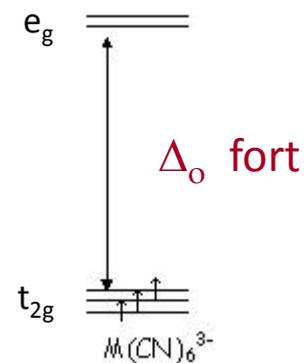
groupe VIIA < groupe VIA

2 doublets ou plus



< groupe VA < groupe IVA

1 seul doublet



Rationalisation ?



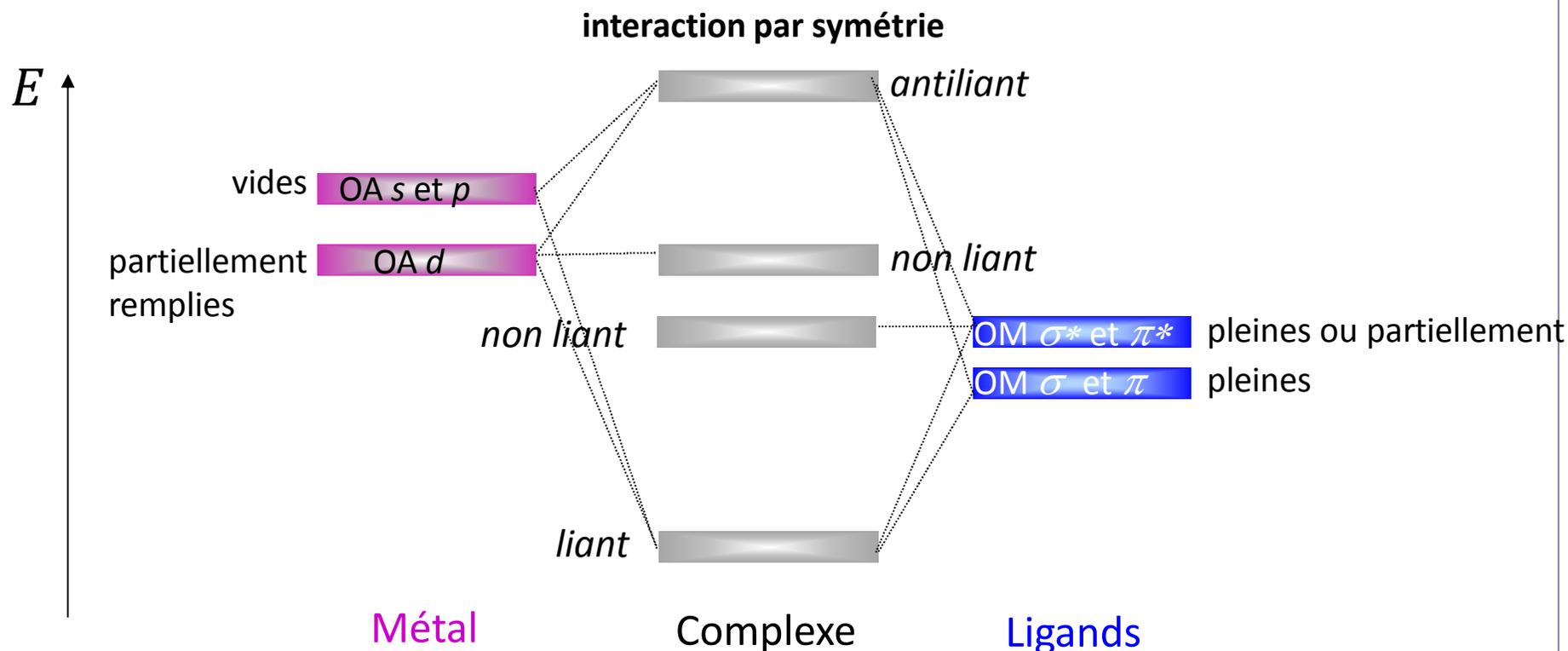
Théorie du champ de ligands

Diagramme d'orbitales moléculaires des complexes de coordination

II-3

bloc d ,
3 à 6^{ème} période
faiblement électronégatifs
acides de Lewis

bloc p
2^{ème} ou 3^{ème} période
électronégatifs
bases de Lewis

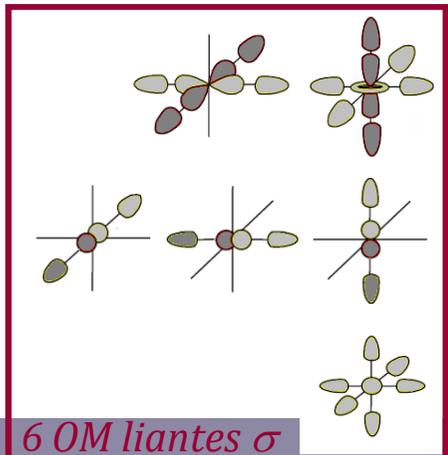
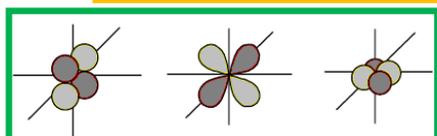
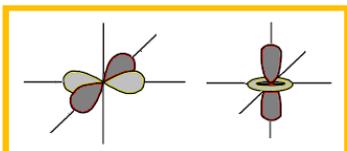
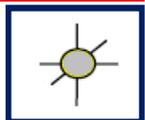
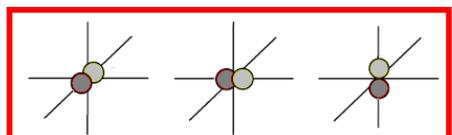


Ligands σ -donneurs

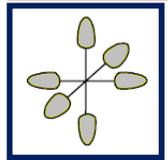
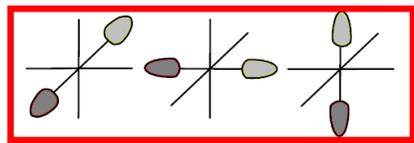
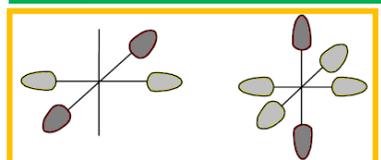
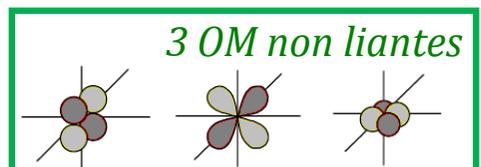
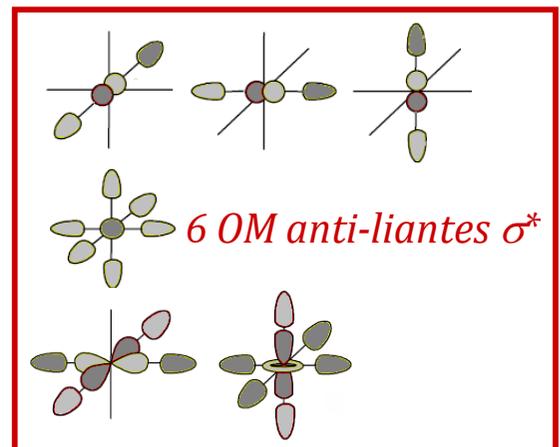
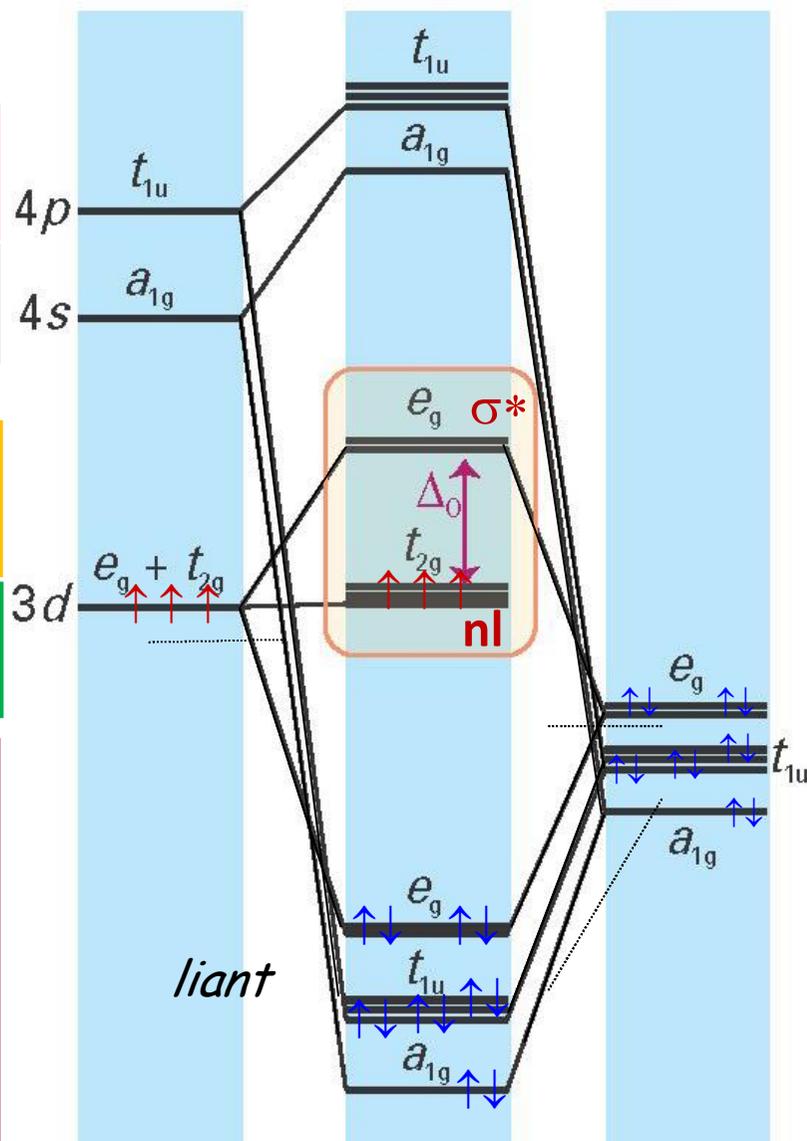


groupe VA
1 seul doublet

symétrie et orientation des OA !!!
 $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 < \text{bpy}, \text{phen} < \text{NO}_2^-$



6 OM liantes σ

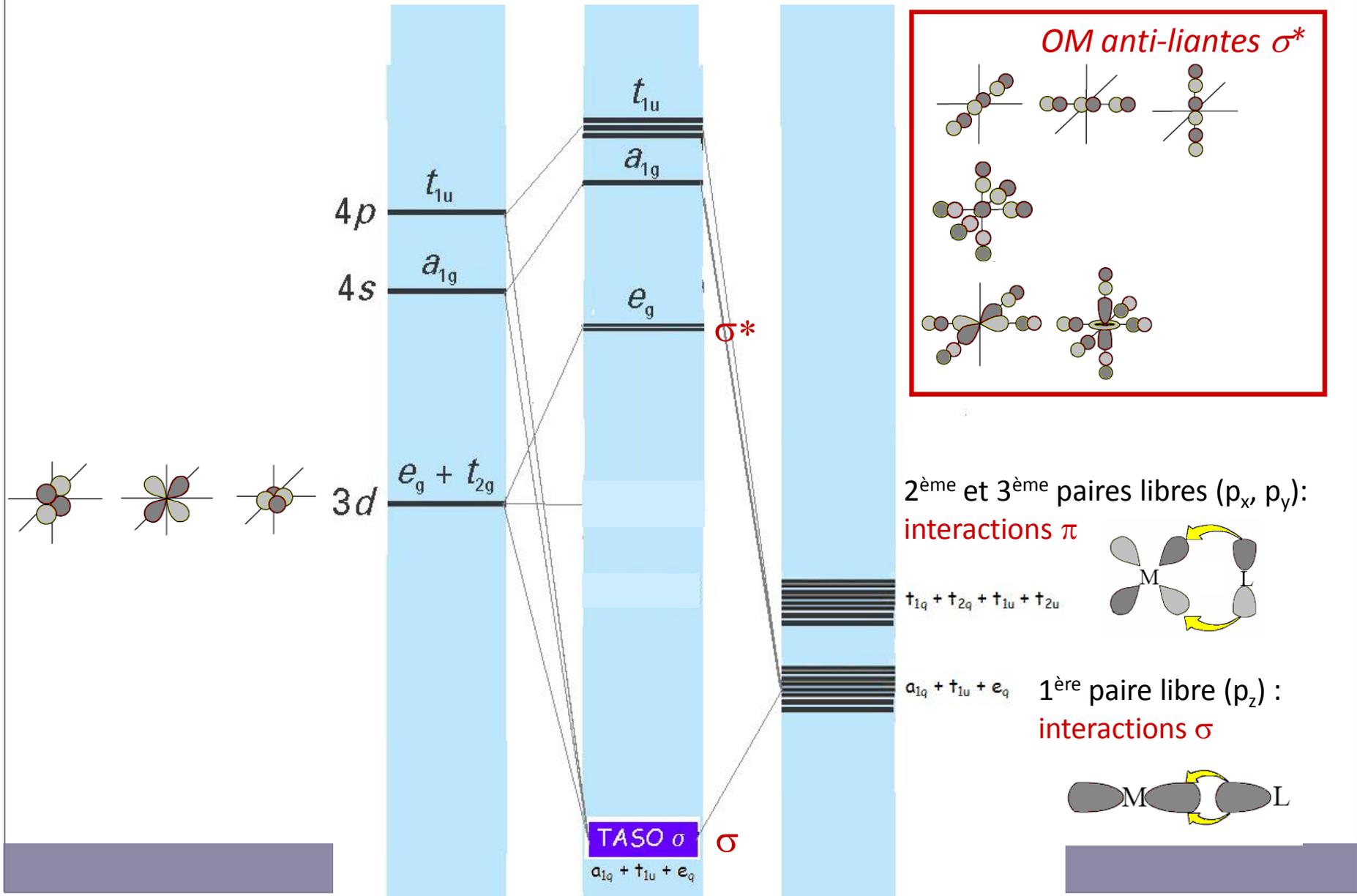


Métal Complexe Ligands

Ligands π -donneurs groupe VIIA < groupe VIA

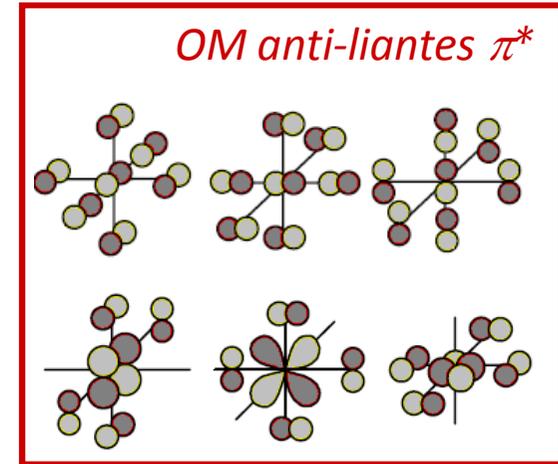
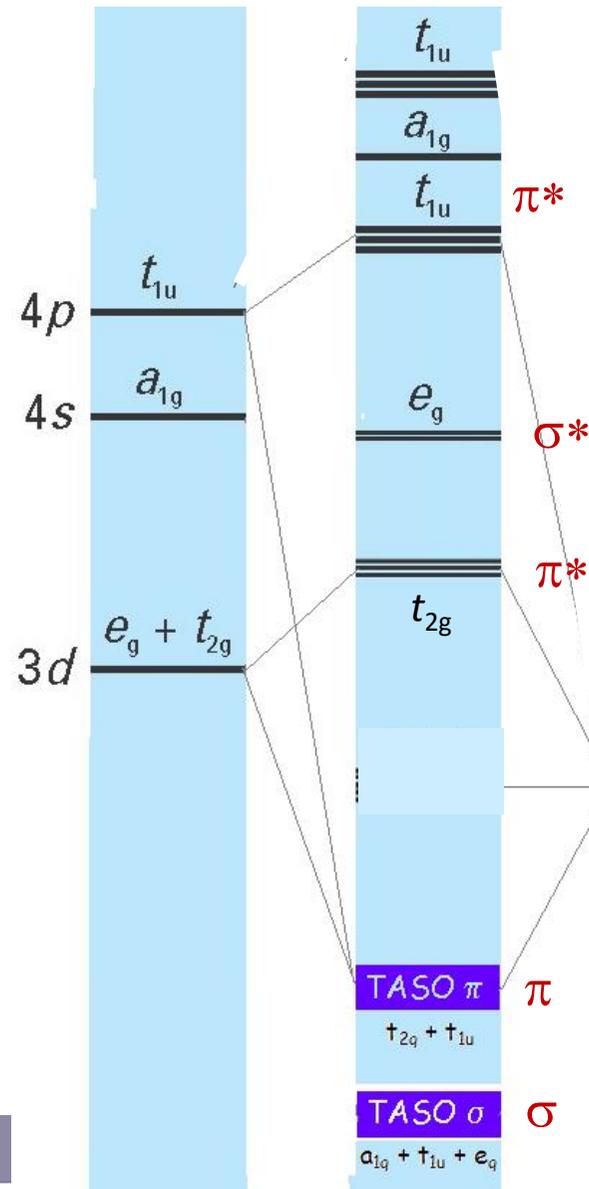
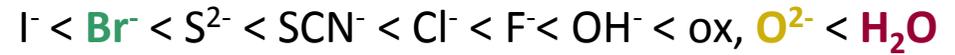
2 doublets ou plus

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < ox, O^{2-} < H_2O$

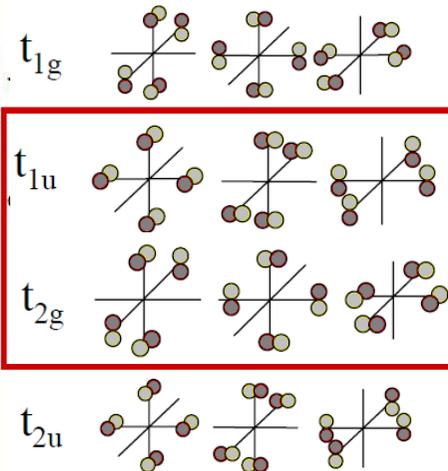


Ligands π -donneurs groupe VIIA < groupe VIA

2 doublets ou plus



2^{ème} et 3^{ème} paires libres (p_x, p_y):
interactions π

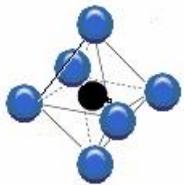


Ligands π -donneurs groupe VIIA < groupe VIA

2 doublets ou plus



Orbitales frontièrè :
HOMO et LUMO
du type π^* et σ^*

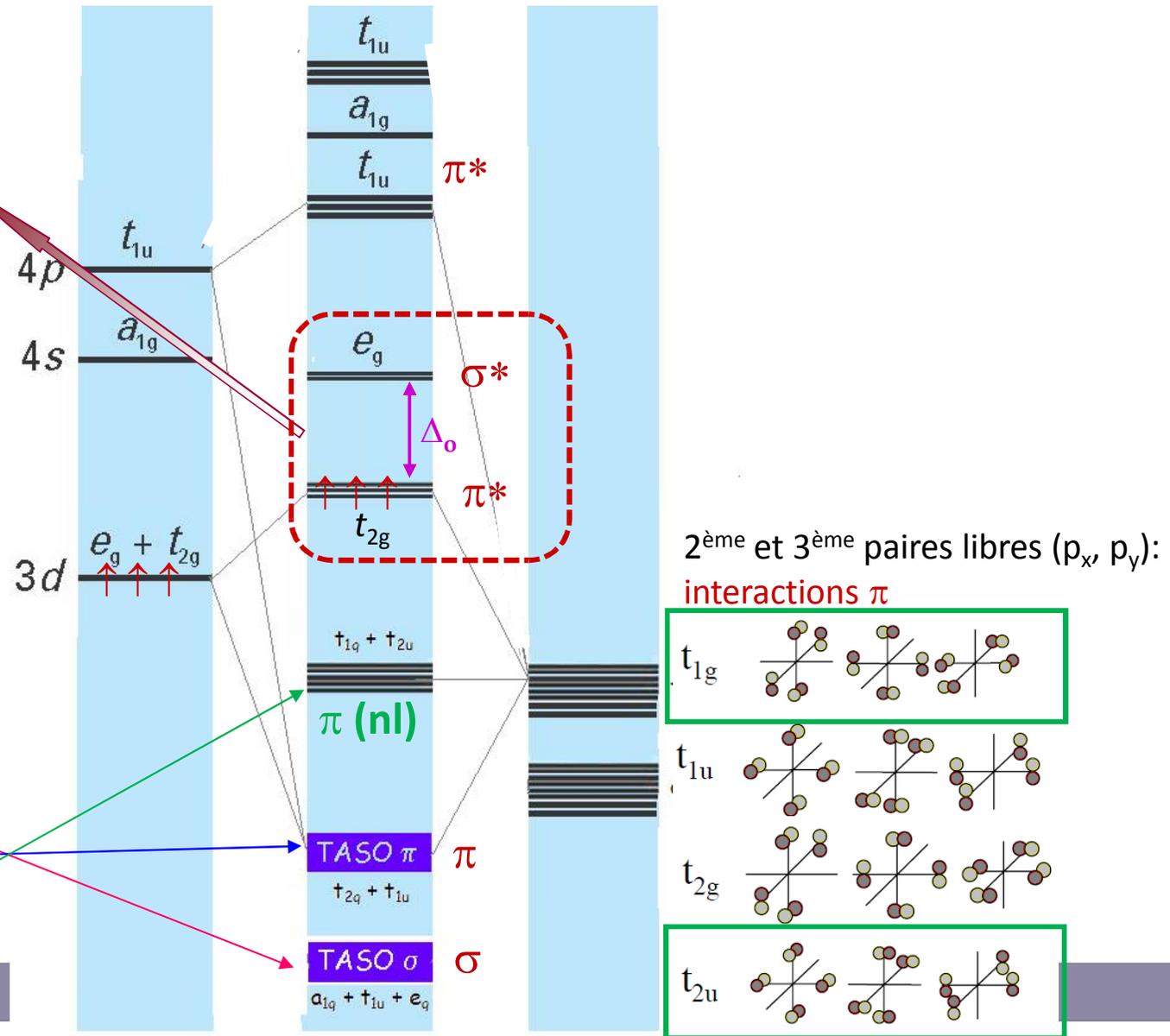


6 ligands π -donneurs =

6 OM σ : 12 e⁻

6 OM π : 12 e⁻

6 OM πnl : 12 e⁻

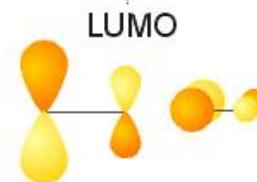
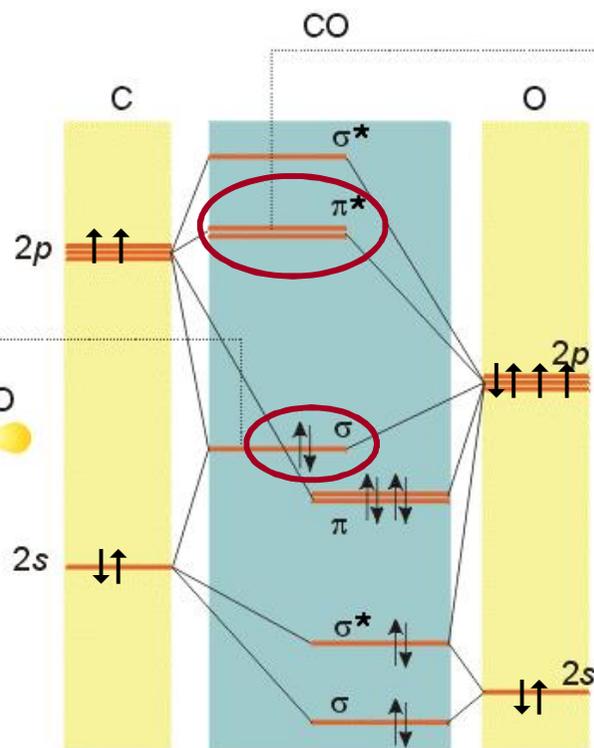


Ligands π -accepteurs

1 doublet σ , 1 OM π^* vide

groupe IV_A

CH_3^- , C_6H_5^- < CN^- < CO



OM π^* vide d'e- :

interaction stabilisante π
avec OA d diagonales
rétrodonation

mélange σ ($2p_z$) et σ^* ($2s$)

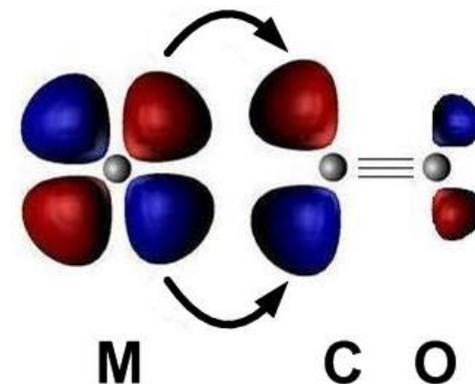
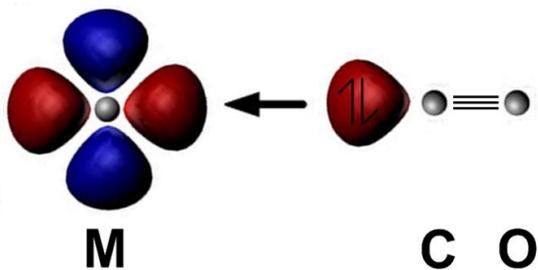


OM σ pleine d'e- :

interaction déstabilisante σ^*

avec OA d axiales

donation



Ligands π -accepteurs

groupe IV_A

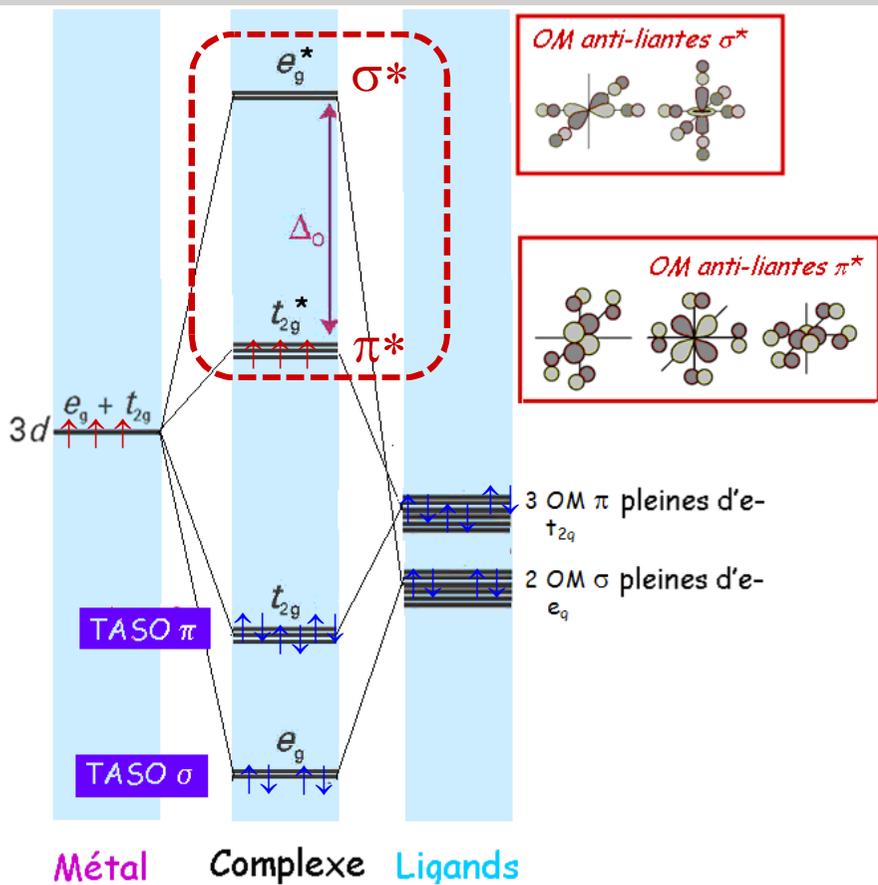
symétrie et orientation des OA !!!

1 doublet σ , 1 OM π^* vide

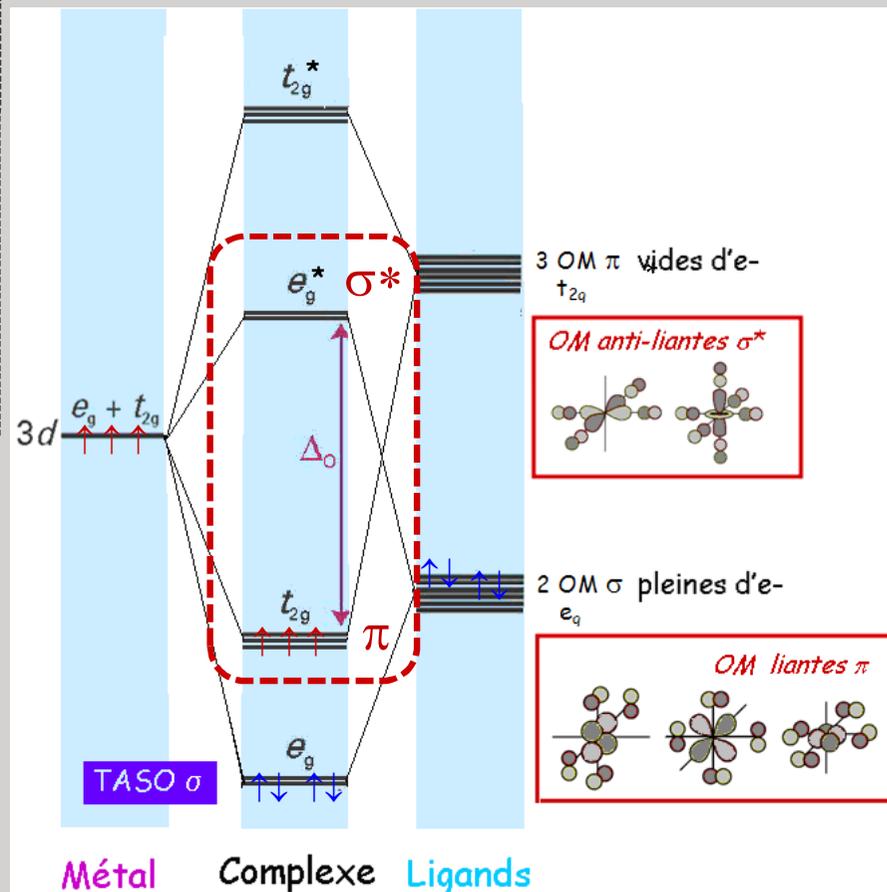
CH_3^- , C_6H_5^- < **CN⁻** < CO

II-3

HOMO et LUMO du type π^* et σ^*



HOMO et LUMO du type π et σ^*



$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^-$, $F^- < \text{urée}, OH^- < ox, O^{2-} < H_2O < NCS^- < py, NH_3 < H_2NCH_2CH_2NH_2 < bpy, phen < NO_2^- < CH_3^-$, $C_6H_5^- < CN^- < CO$

II-3

Expliquer la série spectrochimique

groupe VIIA < groupe VIA

2 doublets ou plus

< groupe VA < groupe IVA

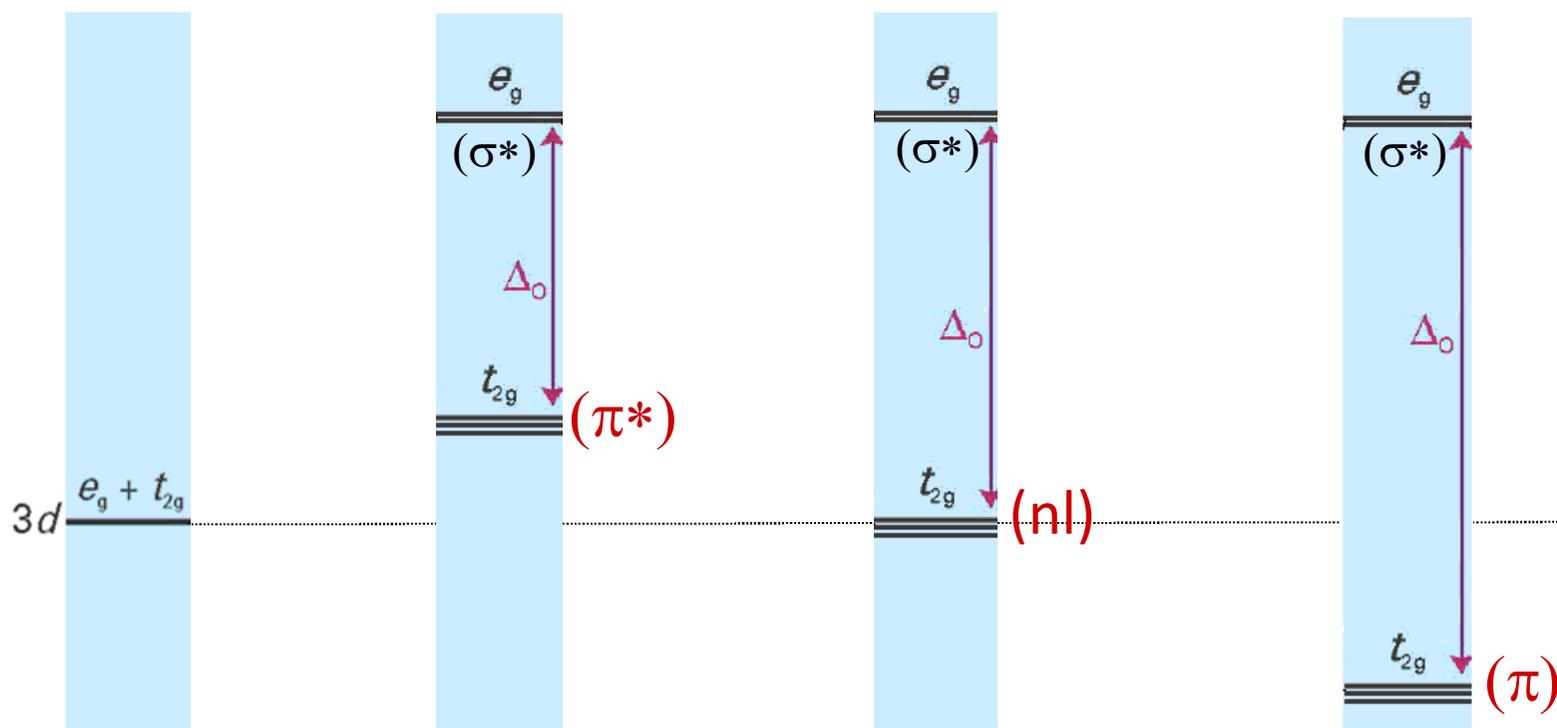
1 seul doublet

OM de type π^*

π donneur

σ donneur

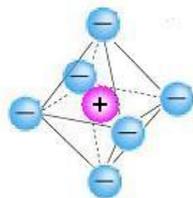
π accepteur



Δ_o faible

Δ_o fort

Δ_o très fort



4. Influence du métal



II-4

$\Delta_0 = f(\text{répulsion})$



$\text{Fe}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$



Cr^{3+}



Ni^{3+}



$\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$



$\text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+}$



Fe^{3+}



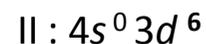
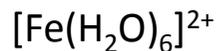
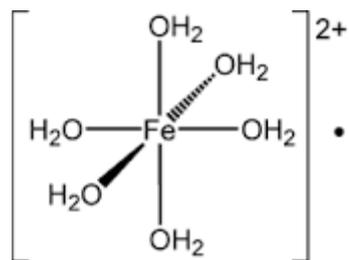
Cr^{3+}

$$\Delta_o = f(\text{répulsion})$$



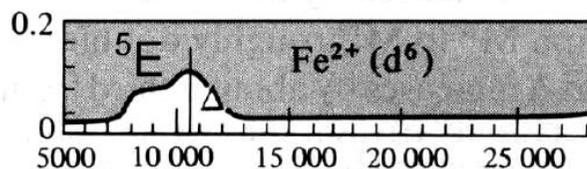
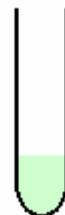
II-4


 { électronégativité (d^n) = densité électronique
 rayon ionique
 charge

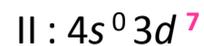
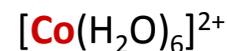


0.77 Å

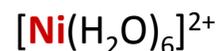
(abs. > 700 nm
10700 cm^{-1})



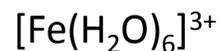
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg



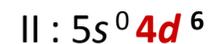
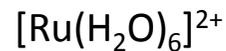
0.75 Å



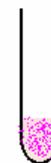
0.70 Å



0.65 Å



1.00 Å



Degrés d'oxydation : stabilité

II-4

Configuration : $4s^2$

$3d^1$ d^2 d^3 d^4 d^5 d^6 d^7 d^8 d^9 $3d^{10}$



DO :

		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
		+4	+4	+4	+4	+4	+4			
			+5	+5	+5	+5				
				+6	+6	+6				
					+7					
$4s^0$	$3d^0$	d^0	d^0	d^3	d^5	d^5	d^6	d^8	d^9	$3d^{10}$

DO stable : OA peuplées de façon identique, proche de la symétrie sphérique

Degrés d'oxydation : stabilité



II-4

Configuration : $4s^2$

$3d^1$ d^2 d^3 d^4 d^5 d^6 d^7 d^8 d^9 $3d^{10}$



DO :

		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
		+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
			+5	+5	+5	+5				
				+6	+6	+6				
					+7					



M^{n+} : acide de Lewis fort et dur



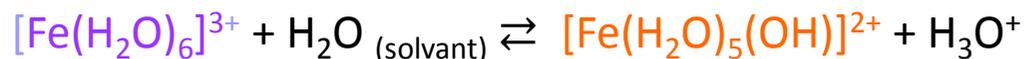
Acidité des complexes hexaaqua, $[M(H_2O)_6]^{n+}$

II-4

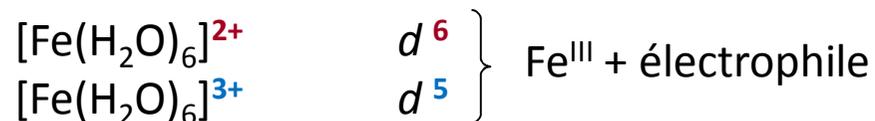
➤ *Synthèse des complexes hexaaqua :*



➤ *Réactions équilibrées :* toutes les espèces en présence dans la solution aqueuse



➤ *trivalents + acides que divalents*



Degrés d'oxydation bas

II-4

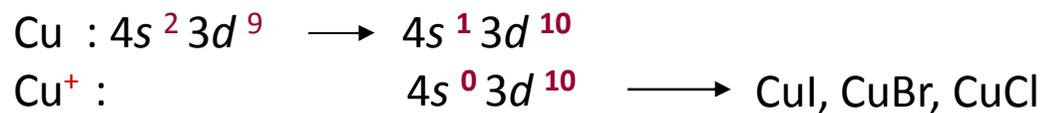
Configuration : $4s^2$

$3d^1$ \longrightarrow $3d^8$ d^9 d^{10}



DO :

								+1	
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5	+5				
			+6	+6	+6				
				+7					



Dureté et mollesse des acides et des bases : critère de Pearson (HSAB)



II-4

Qui se ressemble s'assemble : **dur/dur** et **mou/mou** !
cations métalliques = acide de Lewis

durs
petite taille
charge élevée
faible électronégativité
Sc, Ti, V, Cr, Fe(III)

frontière
Caractéristiques dur/mou
Fe(II), Cu(II), Zn

mous
grande taille
faible charge
électronégativité élevée
Cu(I)

	<i>acides durs</i>	<i>acides mous</i>	<i>bases molles</i>	<i>bases dures</i>
électronégativité	0.7 - 1.6	1.9 - 2.5	2.1 - 3.0	3.4 - 4.0
rayon ionique (Å)	< 0.9	> 0.9	> 1.70	~ 1.20
charge	≥ +3	≤ +2		(O, F)



Electronégativité : (Pauling)	1.20	1.32	1.45	1.56	1.60	1.64	1.70	1.75	1.75	1.66
+2		0.86	0.79	0.82	0.83	0.77	0.75	0.70	0.73	0.75
+3	0.75	0.75	0.64	0.62	0.65	0.65	0.61	0.61		

Classez Mn, Co et Ni

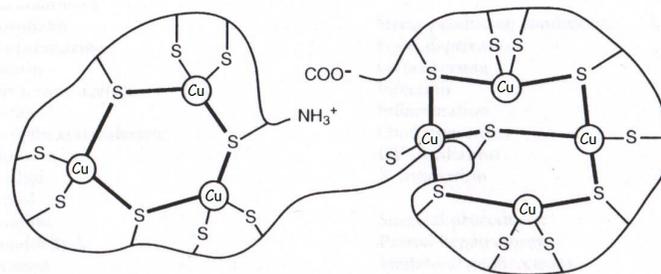
Un peu d'exercice...

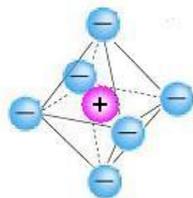


1. La réaction suivante, $\text{LiF} + \text{CsI} \rightarrow$ est-elle possible ?
2. Expliquer pourquoi on injecte de la métallothionine (protéine cystéine) aux personnes empoisonnées aux métaux lourds comme le cadmium, le plomb, le mercure ?

L'affinité des ions métalliques pour les sites de fixation des MT varie : la stabilité de la liaison avec le cuivre(I) est 100 fois plus élevée que celle avec le cadmium(II), elle-même 1000 fois plus forte que celle avec le zinc(II) ; le mercure(II) et l'argent(I) ont une affinité pour les MT plus grande que celle du cuivre.

ions	Cu(I)	Cu(II)	Zn(II)	Ag(I)	Cd(II)	Hg(II)
électronégativité	1.9	1.9	1.65	1.93	1.69	2.0
rayons ionique (Å)	0.91	0.72	0.83	1.13	1.03	1.12





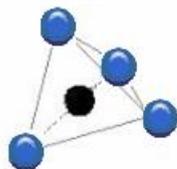
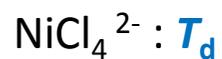
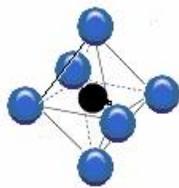
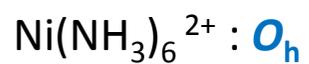
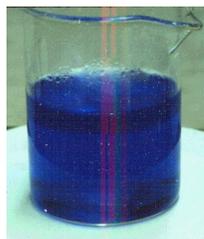
5. Influence de la géométrie



II-5

$$\Delta_o = f(\text{répulsion})$$

Géométrie du champ de ligands

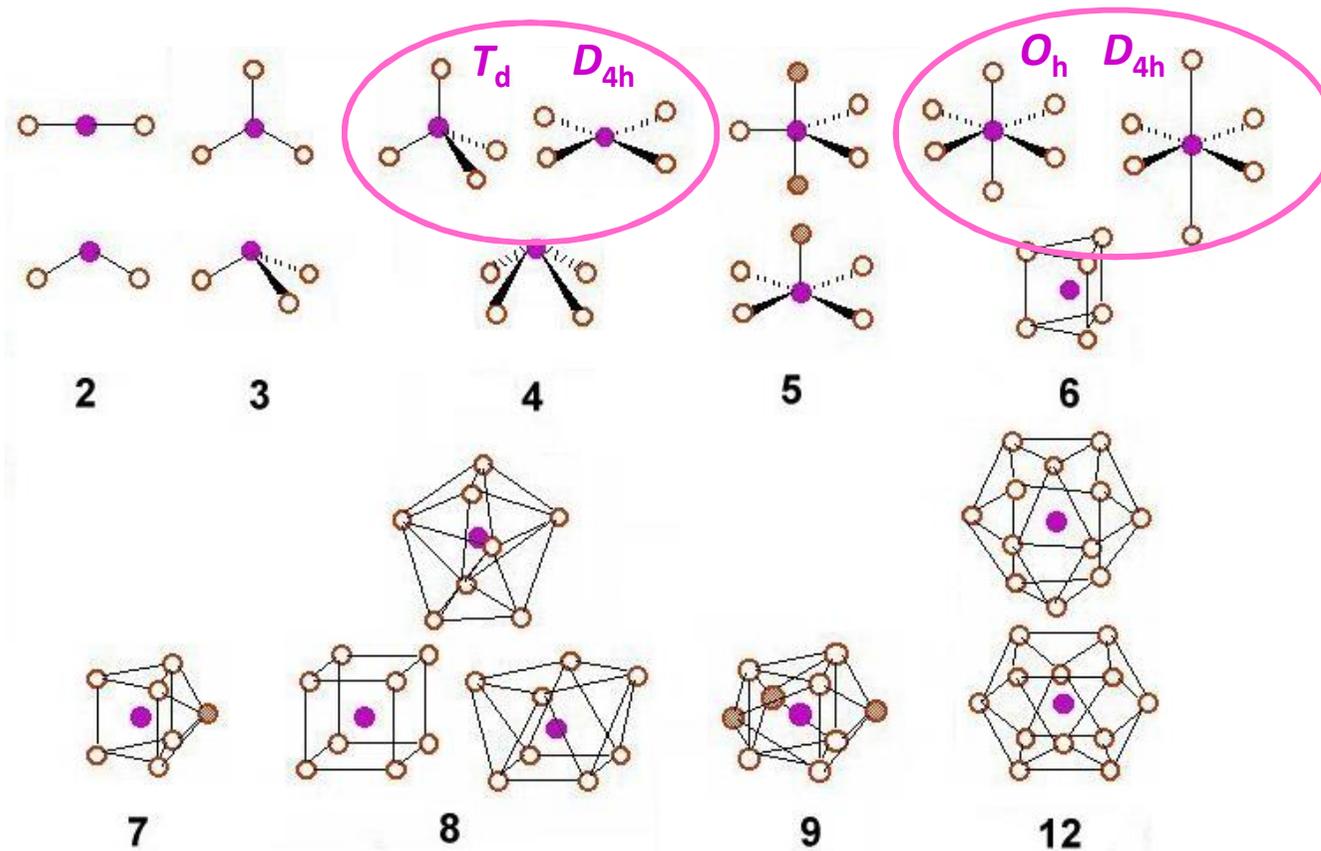


et géométries dérivées...

Coordinnence et géométries

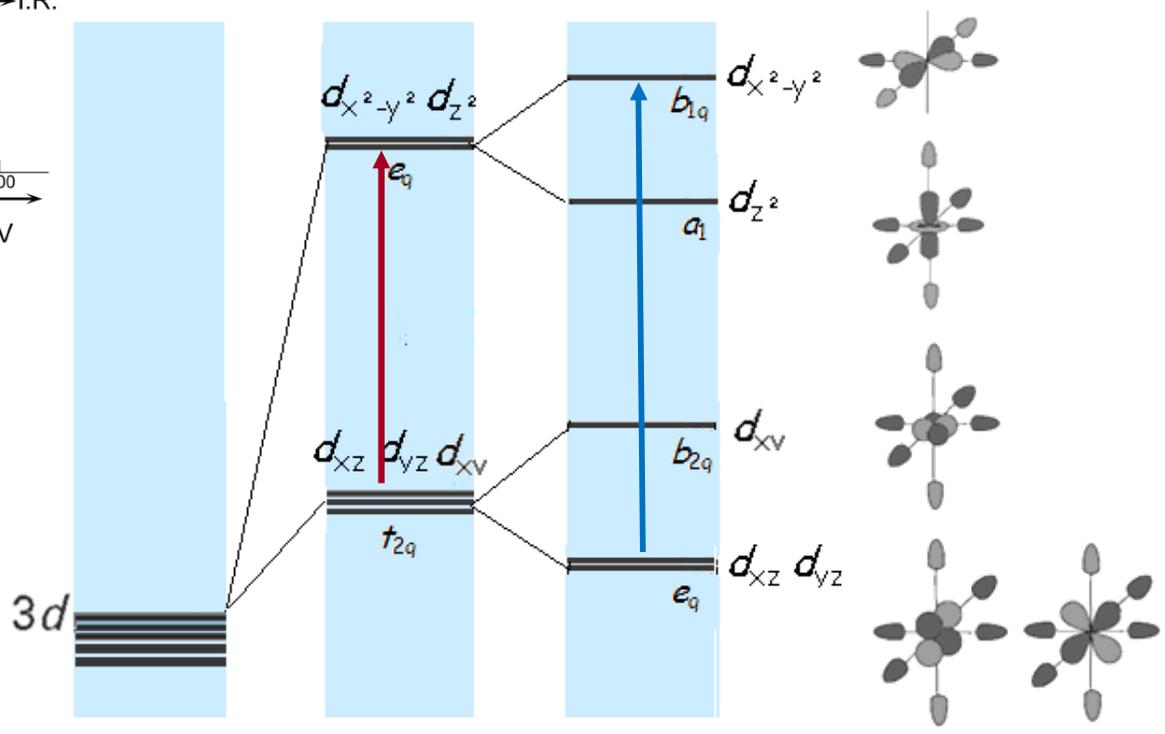
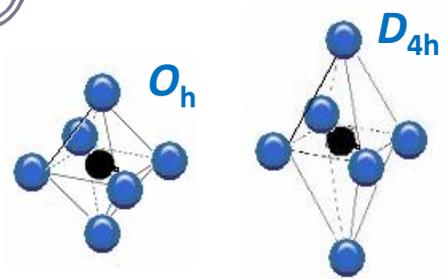
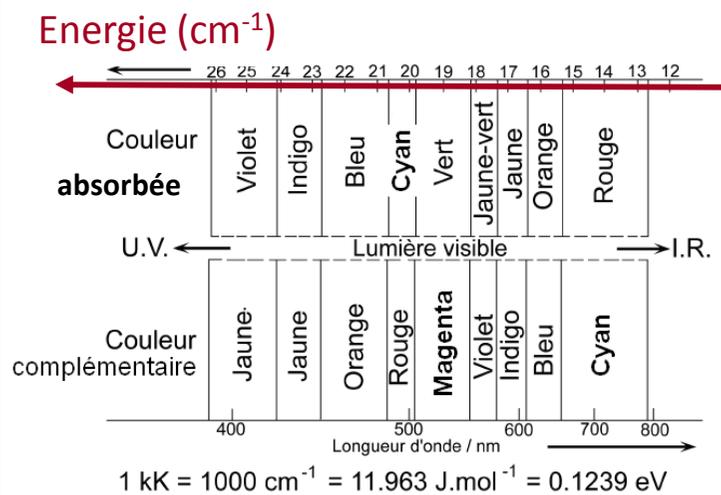
II-5

Modèle d'empilement compact ou semi-compact de sphères : coordinnence de 2 à 12



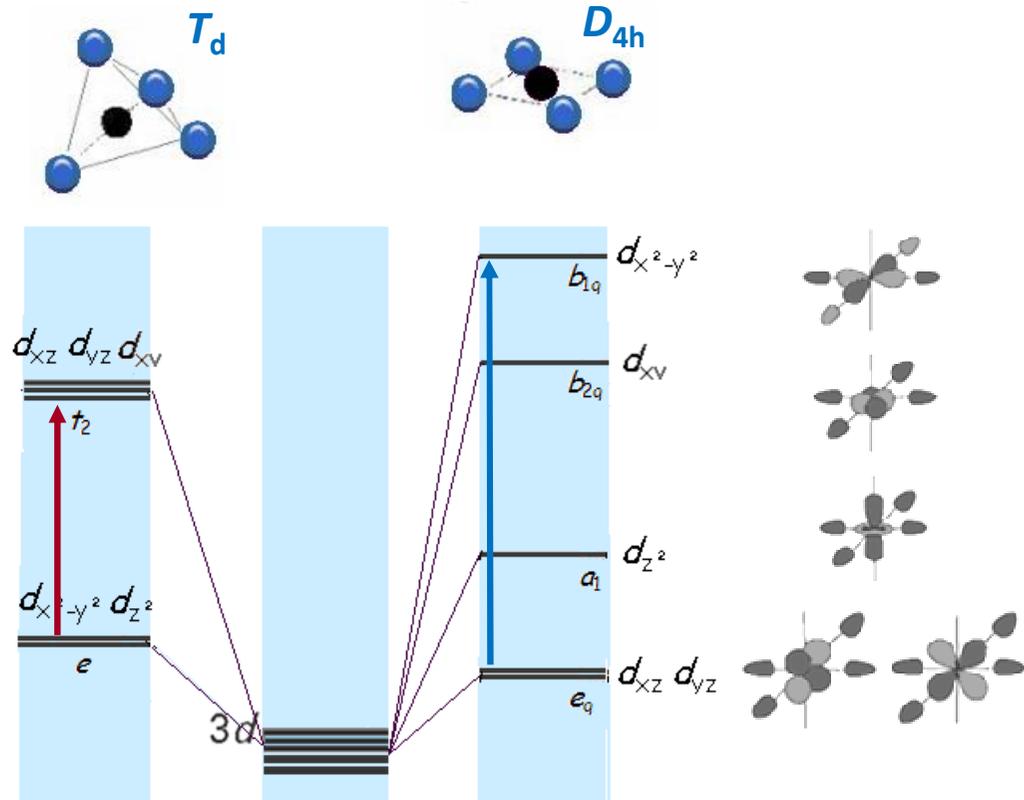
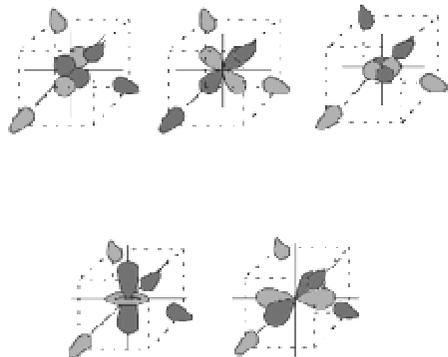
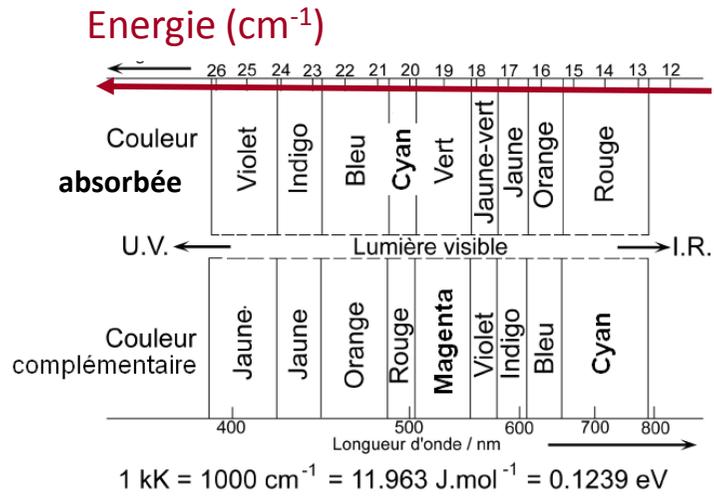
Complexes hexacoordinés

II-5



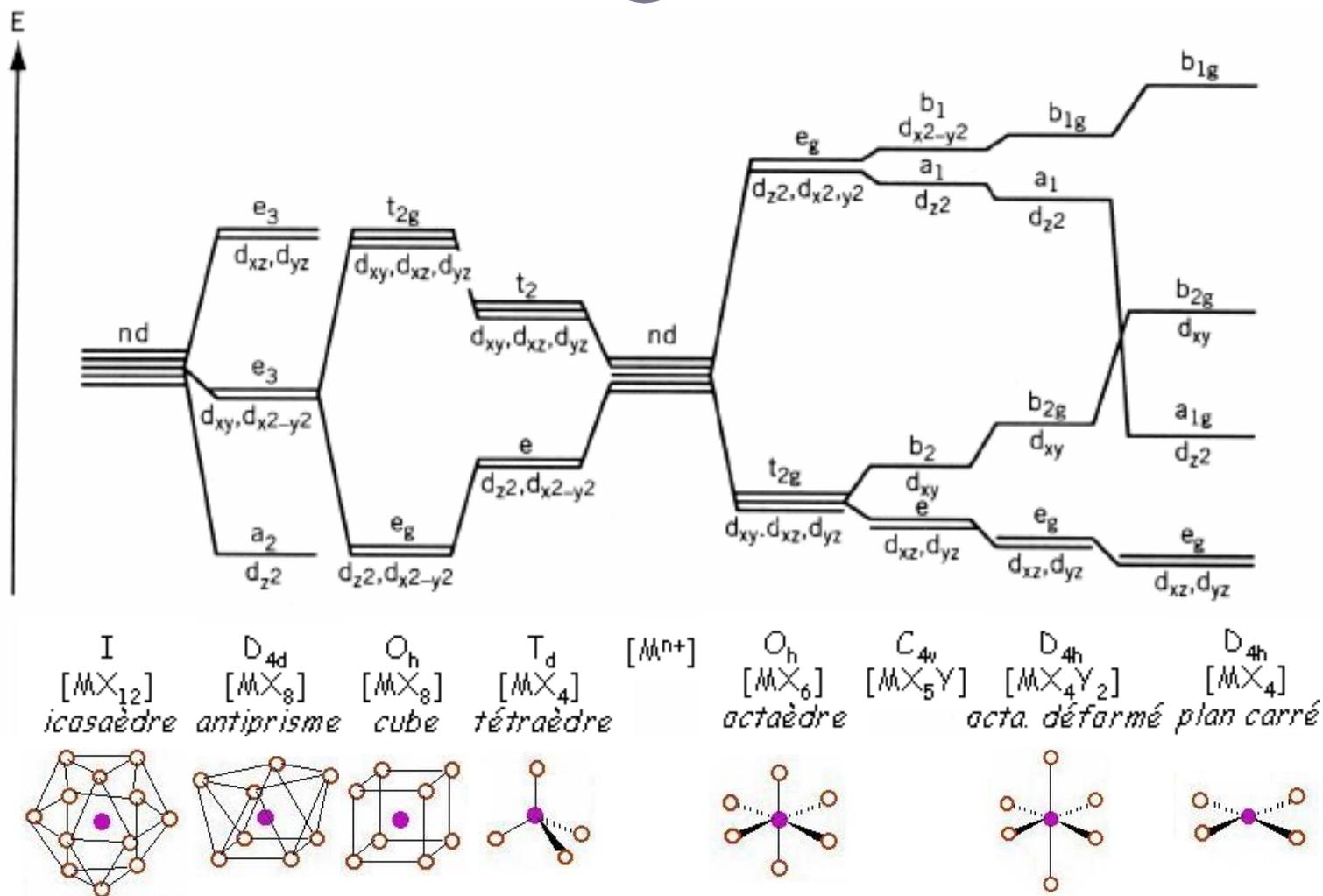
Complexes tétracoordinés

II-5



Géométrie et levée de dégénérescence des OM d

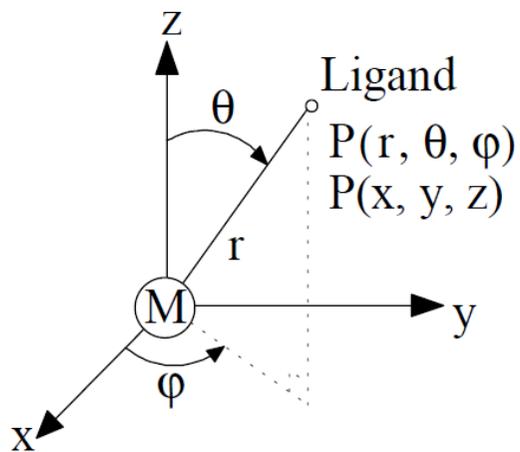
II-5



Modèle du recouvrement angulaire :

établir rapidement le diagramme des OM frontières du complexe

II-5



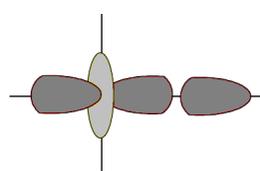
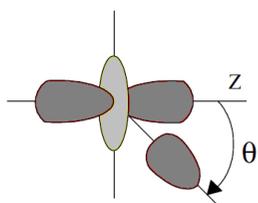
$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

Intégrale de recouvrement

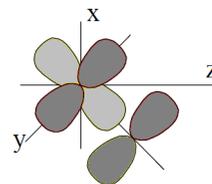
$$S_{ab} = \int \Psi_a \Psi_b d\tau = f(\rho, \theta, \varphi)$$

Intégrale de recouvrement σ et π pour chaque OA d

	S^2_{σ}	S^2_{π}
d_{z^2}	$(1/4)(3\cos^2\theta - 1)^2$	$3\sin^2\theta\cos^2\theta$
$d_{x^2-y^2}$	$(3/4)\sin^4\theta\cos^2 2\varphi$	$\sin^2\theta(1 - \sin^2\theta\cos^2 2\varphi)$
d_{xz}	$3\sin^2\theta\cos^2\theta\cos^2\varphi$	$\cos^2\theta + \sin^2\theta\cos^2\varphi(1 - 4\cos^2\theta)$
d_{yz}	$3\sin^2\theta\cos^2\theta\sin^2\varphi$	$\cos^2\theta + \sin^2\theta\sin^2\varphi(1 - 4\cos^2\theta)$
d_{xy}	$(3/4)\sin^4\theta\sin^2 2\varphi$	$\sin^2\theta(1 - \sin^2\theta\sin^2 2\varphi)$



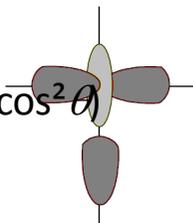
$$\begin{aligned} \theta &= 0^\circ \\ S^2_{ds} &= 1 \end{aligned}$$



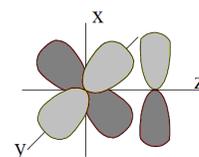
$$\begin{aligned} \theta &= 45^\circ \\ S^2_{dp} &= 0 \end{aligned}$$

pas d'interaction :
OM non liante

$$S^2_{\pi}(d_{xz}^2) = (1/4)(3\cos^2\theta - 1)^2 \sin^2 2\varphi (1 - 4\cos^2\theta)$$



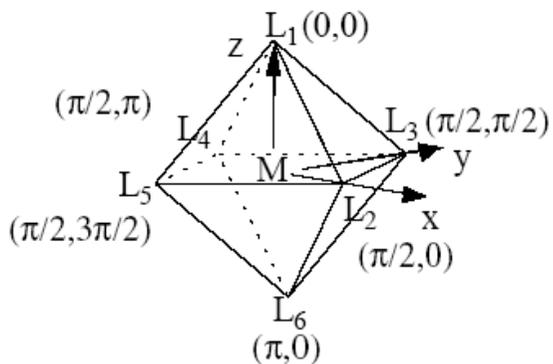
$$\begin{aligned} \theta &= 90^\circ \\ S^2_{ds} &= 1/4 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \theta &= 0^\circ \\ S^2_{dp} &= 1 \end{aligned}$$

Complexe ML_6 , géométrie O_h

II-5



Ligand	1	2	3	4	5	6
θ	0	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	π
φ	0	0	$\pi/2$	π	$-\pi/2$	0

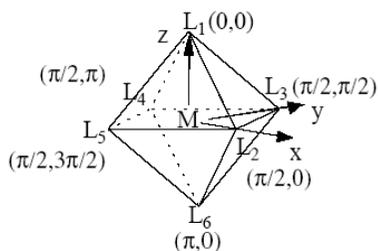
$$E_{\sigma} = \varepsilon_{\sigma} \times S^2_{\sigma}$$

$$E_{\pi} = \varepsilon_{\pi} \times S^2_{\pi}$$

		1	2	3	4	5	6
Contributions S^2_{σ}	d_{z^2}	1	1/4	1/4	1/4	1/4	1
	$d_{x^2-y^2}$	0	3/4	3/4	3/4	3/4	0
	d_{xz}	0	0	0	0	0	0
	d_{yz}	0	0	0	0	0	0
	d_{xy}	0	0	0	0	0	0
Contributions S^2_{π}	d_{z^2}	0	0	0	0	0	0
	$d_{x^2-y^2}$	0	0	0	0	0	0
	d_{xz}	1	0	1	0	1	1
	d_{yz}	1	1	0	1	0	1
	d_{xy}	0	1	1	1	1	0

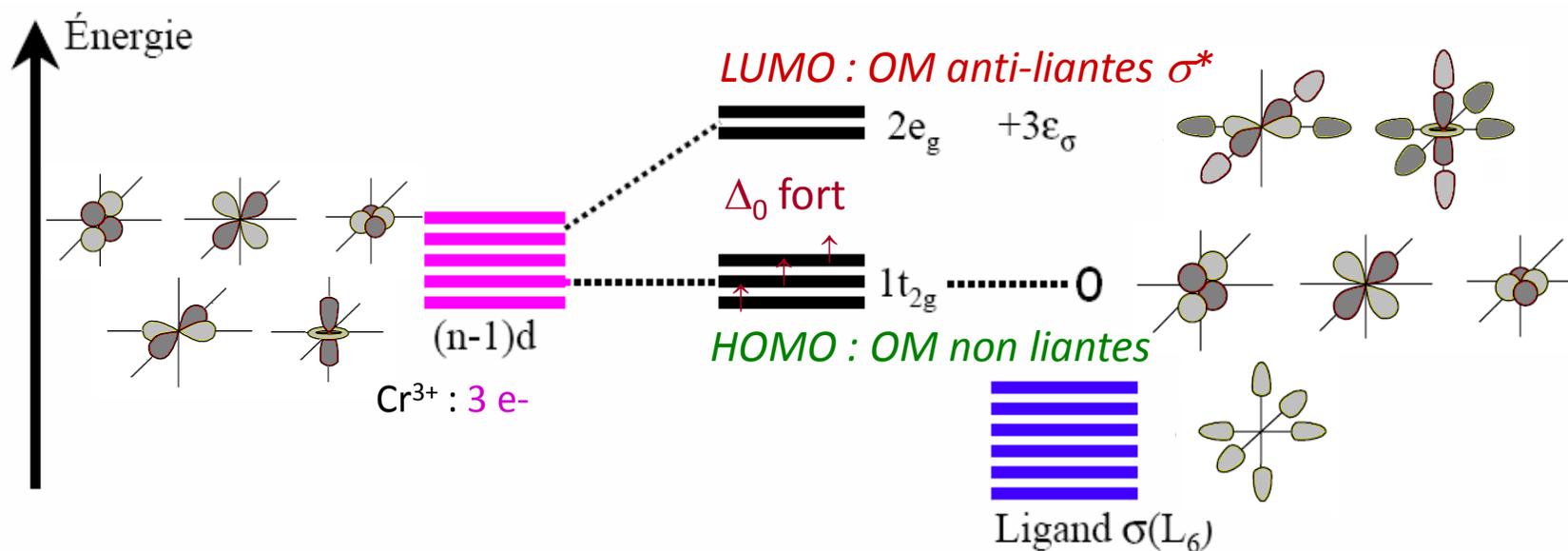
ML₆, ligands σ-donneurs

II-5



L σ-donneur : $\epsilon_\sigma > 0$

S^2_σ	1	2	3	4	5	6	Σ
d_{z^2}							
$d_{x^2-y^2}$							
d_{xz}	0	0	0	0	0	0	0
d_{yz}	0	0	0	0	0	0	0
d_{xy}	0	0	0	0	0	0	0

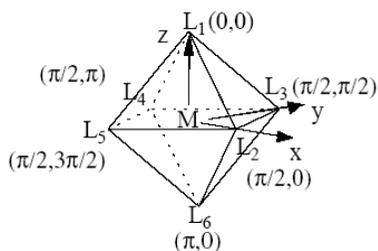


Gap (LUMO - HOMO) = $3\epsilon_\sigma - 0 = \Delta_0$

ESCL = $0 \times 3\epsilon_\sigma + 3 \times 0 = 0$ (Energie de Stabilisation en Champ de Ligands)

ML₆, ligands π-donneurs

II-5



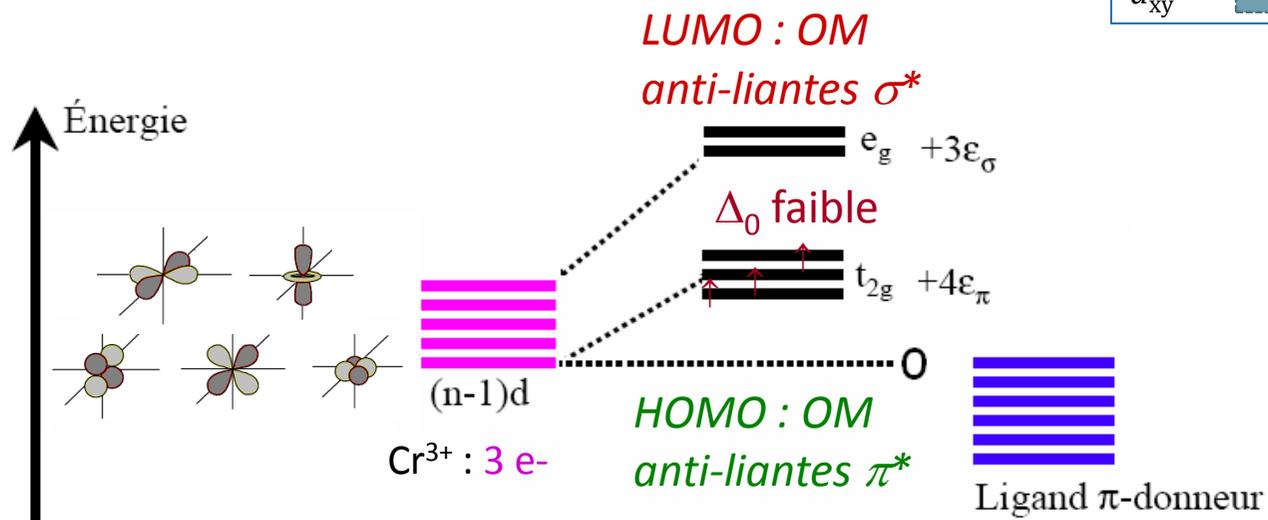
L π-donneur : $0 < \epsilon_\pi \ll \epsilon_\sigma$

Gap (LUMO – HOMO) = $3\epsilon_\sigma - 4\epsilon_\pi = \Delta_0$

ESCL = $0 \times 3\epsilon_\sigma + 3 \times 4\epsilon_\pi = 12\epsilon_\pi$

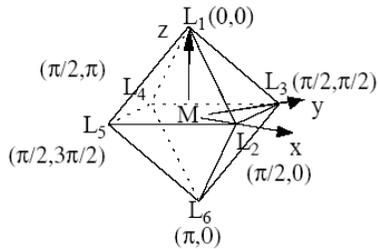
S^2_σ	1	2	3	4	5	6	Σ
d_{z^2}							
$d_{x^2-y^2}$							
d_{xz}	0	0	0	0	0	0	0
d_{yz}	0	0	0	0	0	0	0
d_{xy}	0	0	0	0	0	0	0

S^2_π	1	2	3	4	5	6	Σ
dz^2	0	0	0	0	0	0	0
dx^2-y^2	0	0	0	0	0	0	0
d_{xz}							
d_{yz}							
d_{xy}							



ML₆, ligands π-accepteurs

II-5



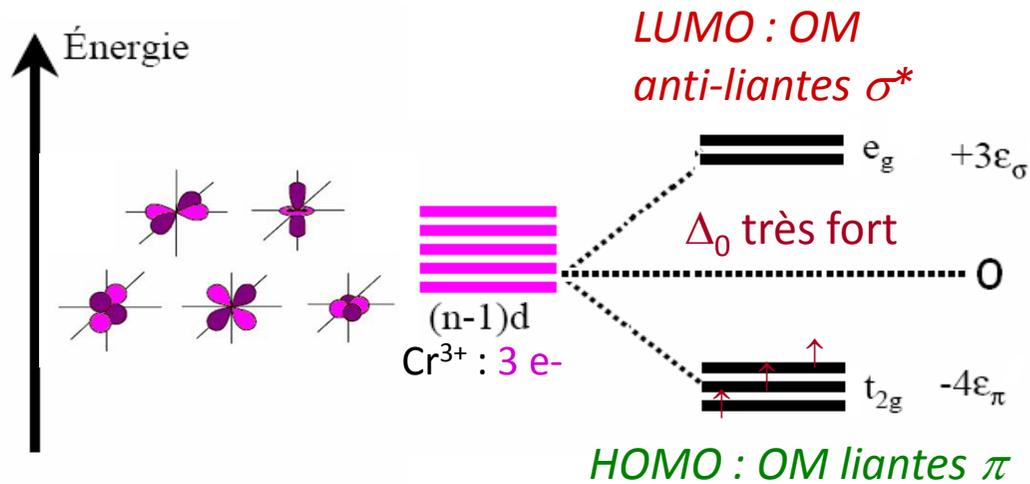
L π-accepteur : $\epsilon_\pi < 0 < \epsilon_\sigma$

Gap (LUMO-HOMO) = $3\epsilon_\sigma + 4\epsilon_\pi = \Delta_0$

ESCL = $0 \times 3\epsilon_\pi - 3 \times 4\epsilon_\pi = -12\epsilon_\pi$

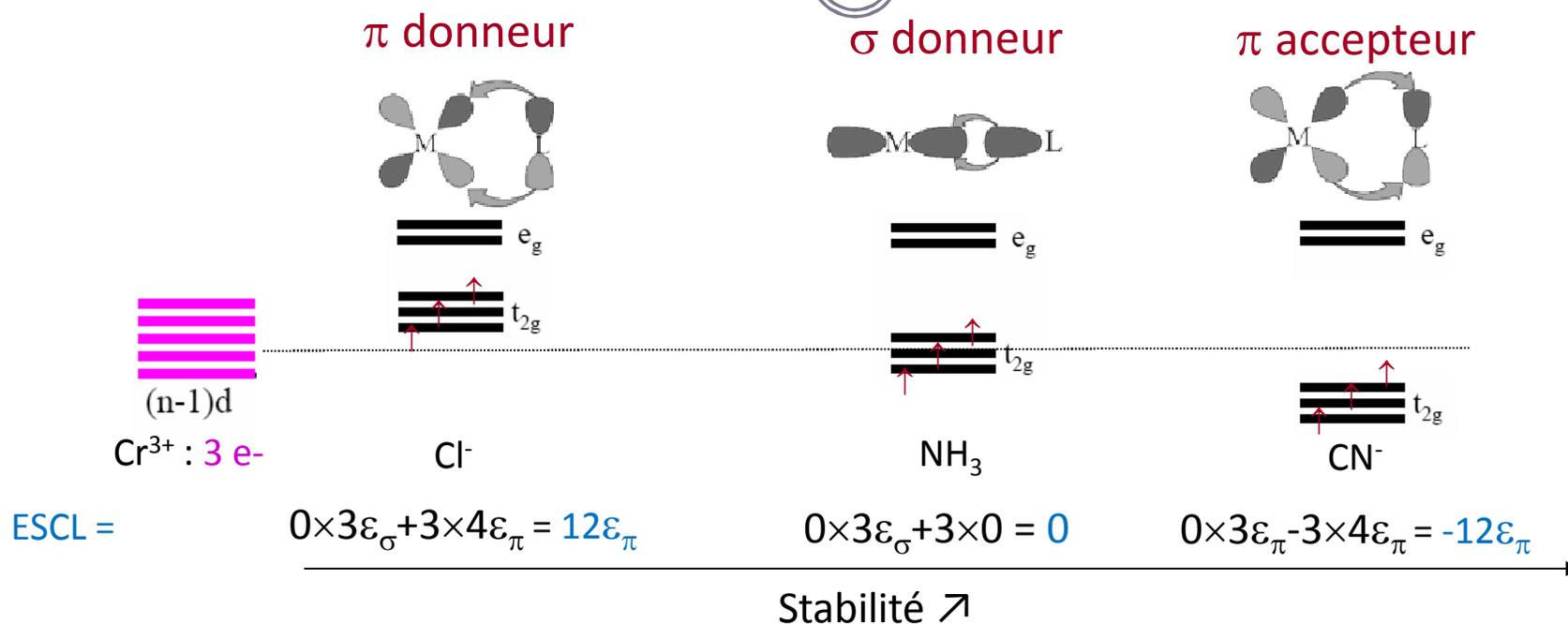
S^2_σ	1	2	3	4	5	6	Σ
d_{z^2}							
$d_{x^2-y^2}$							
d_{xz}	0	0	0	0	0	0	0
d_{yz}	0	0	0	0	0	0	0
d_{xy}	0	0	0	0	0	0	0

S^2_π	1	2	3	4	5	6	Σ
dz^2	0	0	0	0	0	0	0
dx^2-y^2	0	0	0	0	0	0	0
d_{xz}							
d_{yz}							
d_{xy}							

 Ligand π-accepteur

Stabilité et réactivité des complexes inorganiques

II-5



Réactivité ↘



Stabilité et réactivité ne sont pourtant pas directement corrélées au champ de ligands :

→ la stabilité thermodynamique relève de l'énergie d'une réaction donnée (enthalpie libre)

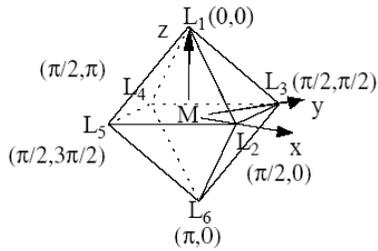
→ la stabilité cinétique (réactivité) relève de la vitesse de la réaction (énergie d'activation)



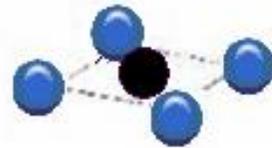
Un peu d'exercice...



II-5

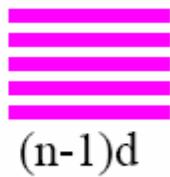
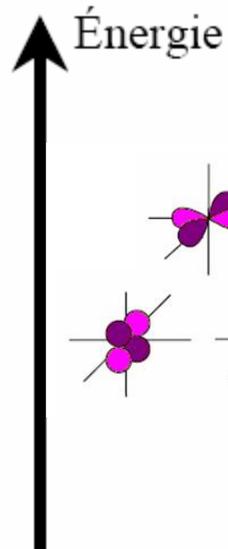


ML₄, plan carré, ligands π-donneurs



Gap (LUMO-HOMO) =

ESCL =



Cr³⁺ : 3 e-

0



Ligand π-donneur

S^2_σ	1	2	3	4	5	6	Σ
d_{z^2}	1					1	
$d_{x^2-y^2}$	0					0	
d_{xz}	0	0	0	0	0	0	
d_{yz}	0	0	0	0	0	0	
d_{xy}	0	0	0	0	0	0	
S^2_π							
dz^2	0	0	0	0	0	0	
dx^2-y^2	0	0	0	0	0	0	
d_{xz}	1					1	
d_{yz}	1					1	
d_{xy}	0					0	

6. Stabilité des complexes inorganiques

II-6

modèle **recouvrement angulaire** (*Angular Overlap Model*)



Diagramme de levée de dégénérescence des OM d , toute géométrie



Gap HOMO-LUMO (Δ_o)

propriétés optiques
propriétés magnétiques

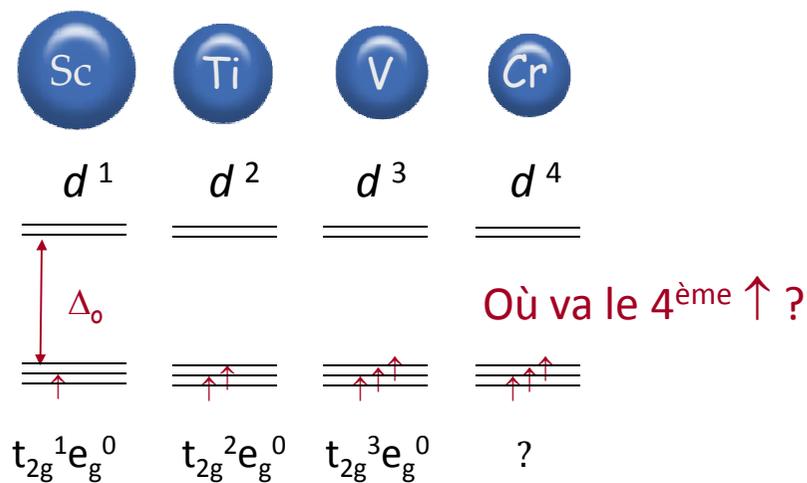
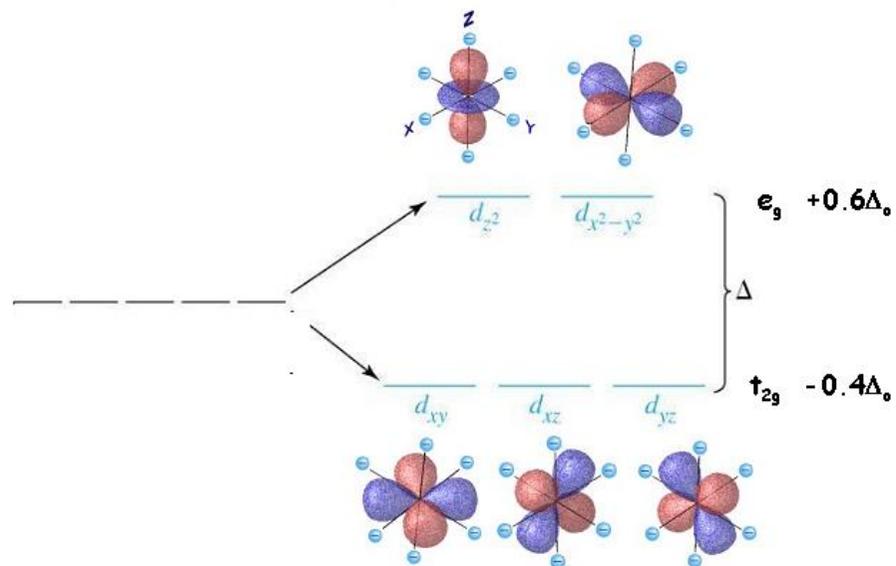


ESCL

stabilité
réactivité

Complexes haut spin/bas spin

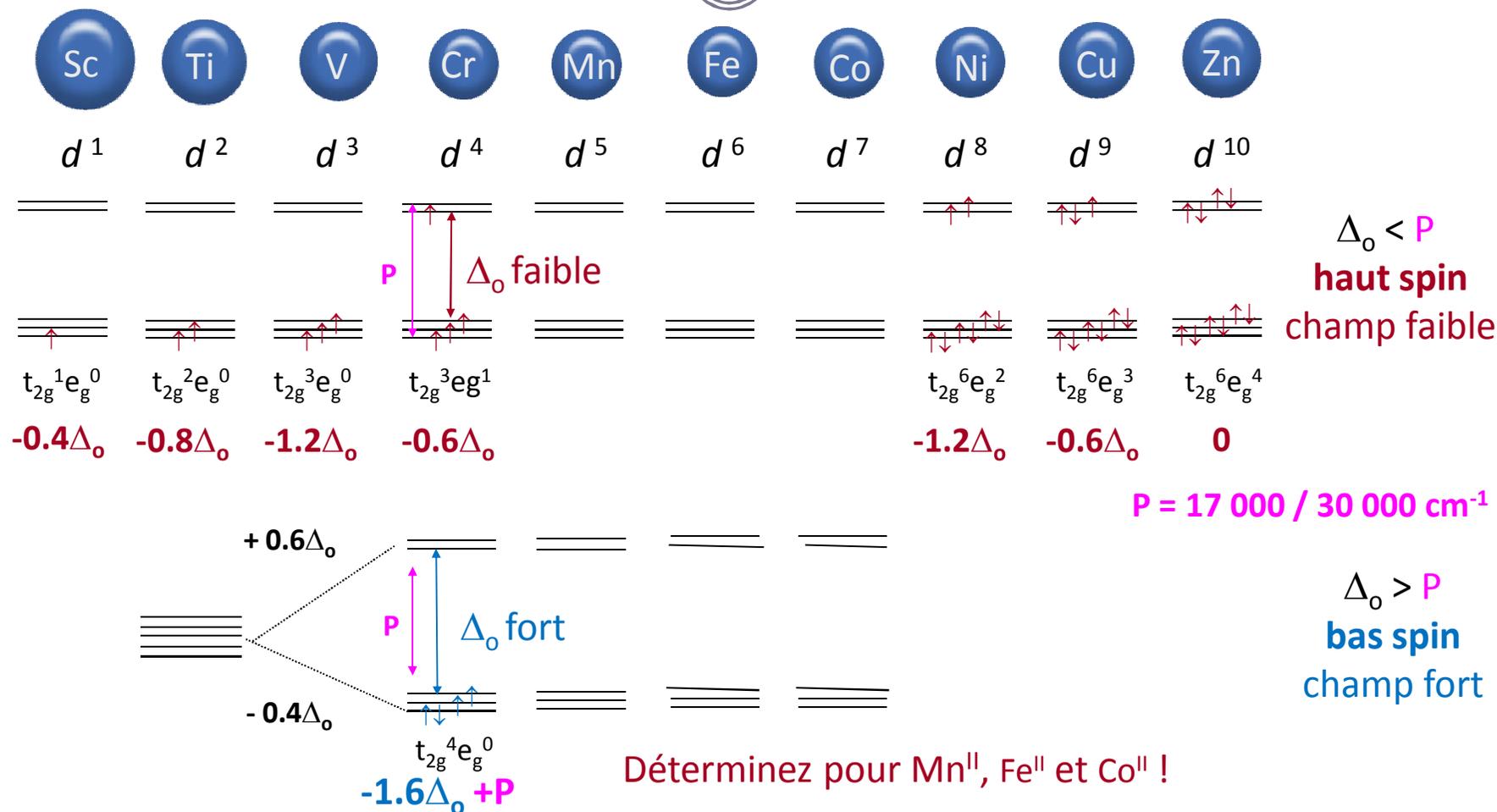
II-6



Complexes haut spin/bas spin



II-6

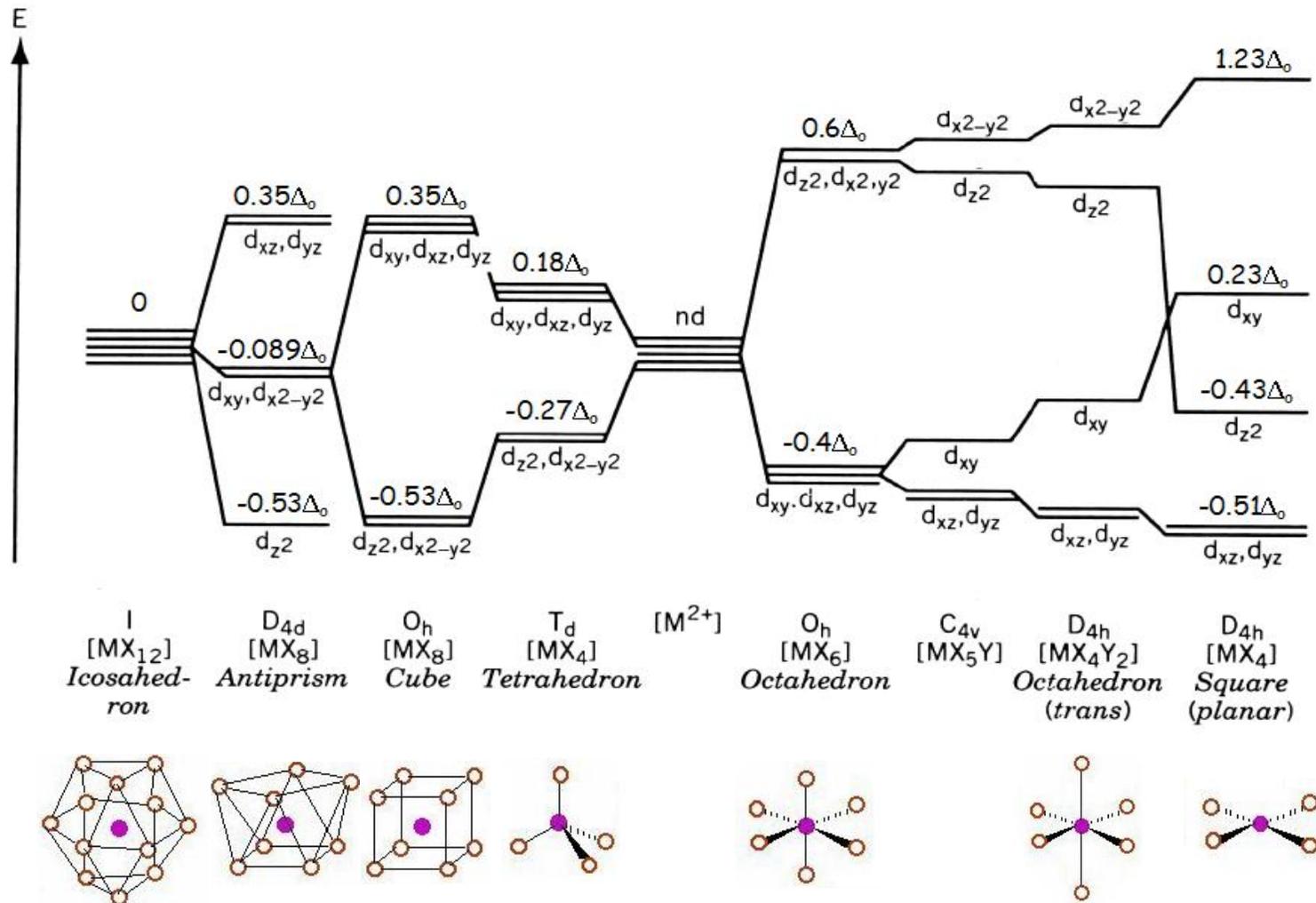


ESCC : Energie (relative) de Stabilisation en Champ Cristallin (octaédrique)

$$ESCC = -0.4\Delta_o n + 0.6\Delta_o m$$

Energies (relatives) de stabilisation

II-6



Estimation du champ de ligands Δ_o



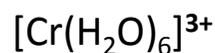
II-6

Série spectrochimique est la même quelque soit l'ion métallique (empirique)

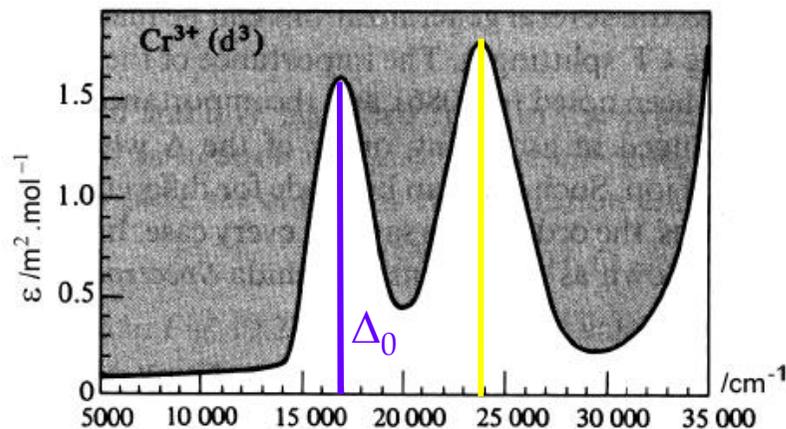
Quantification du champ de ligands Δ_o : $\Delta_o = f \times g$ (formule de *Jorgensen*)

f : facteur de ligand, référence H_2O ($f=1$)

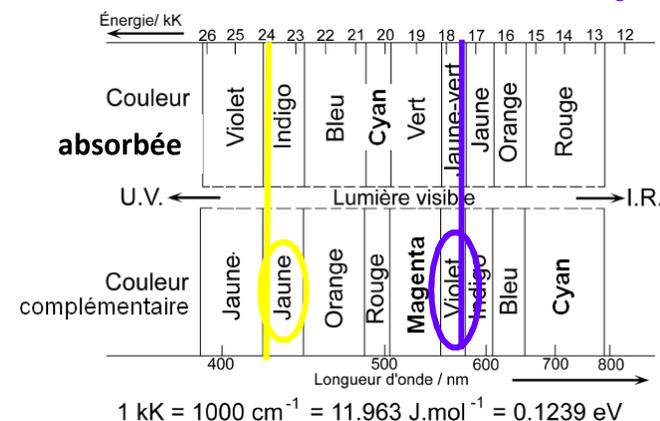
g : facteur d'ion métallique, calculé pour $[M(H_2O)_6]^{n+}$



$$\left. \begin{array}{l} \lambda = 1/\Delta_o = 575 \text{ nm} \\ \Delta_o = 1 \times g \end{array} \right\} g_{Cr^{3+}} = 17400 \text{ cm}^{-1}$$



transition la moins énergétique Δ_o



vert = violet/indigo + jaune

Calculez !

$[Cr(F)_6]^{3-}$ $f=0.9$ $\Delta_o = f \times g =$ cm^{-1} (obs. 15060)

$[Cr(en)_6]^{3+}$ $f=1.28$ $\Delta_o = f \times g =$ cm^{-1} (obs. 22300)

$[Cr(CN)_6]^{3-}$ $f=1.7$ $\Delta_o = f \times g =$ cm^{-1} (obs. 26600)

Cas de la 1^{ère} série des MdT

$$\Delta_o = f \times g$$

II-6

	<i>g</i> (cm ⁻¹)					
1 ^{ère} série	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	} <i>la force du ligand détermine la force du champ complexe HAUT ou BAS SPIN</i>
	14000	8000	10000	9000	8700	
2 ^{ème} série		Mn ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺		} champ fort quelque soit le ligand <i>complexe toujours BAS SPIN</i>
		21000	14000	18200		
			Ru ²⁺			
	Mo ³⁺		20000			
	24600		Ru ³⁺	Rh ³⁺		
			28600	27000		
3 ^{ème} série		Tc ⁴⁺				
		30000				
				Ir ³⁺	Pt ⁴⁺	
			32000	36000		

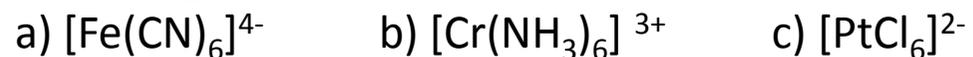
$$P = 17\ 000 / 30\ 000\ \text{cm}^{-1}$$

$$f = 0.72 / 1.7$$

Un peu d'exercice...



Déterminer le nombre de coordination (ou coordinence), le degré d'oxydation et la configuration électronique des ions métalliques dans les ions complexes suivants. Préciser leur configuration haut spin/bas spin et calculer leur ESCC:



Géométrie préférentielle : effet Jahn-Teller

II-6

Tout système moléculaire ayant un niveau électronique dégénéré est instable et se déforme pour abaisser sa symétrie et lever sa dégénérescence

(Jahn and Teller, Proc. Roy. Soc., 1937, A161, 220)

d^9 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ *élongation*

➤ acide de Lewis faible

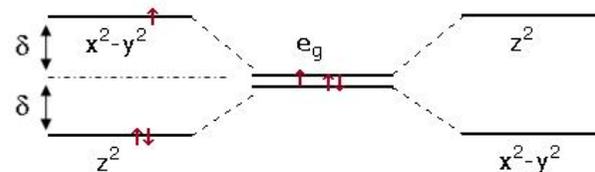
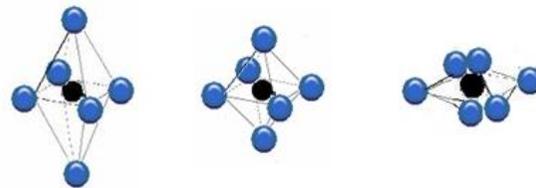
OA $d(e_g)$ 'pleines'

répulsions sur z
(dz^2 plus peuplée)

➤ e_g inégalement peuplée

levée de dégénérescence

ESCL ↑



compression d^1 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

➤ acide de Lewis fort

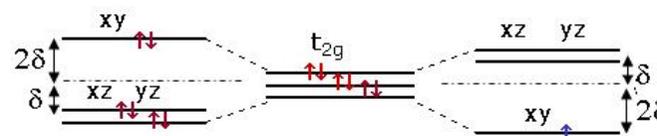
OA $d(e_g)$ 'vides'

répulsions sur xy
(dxy plus peuplée)

➤ t_{2g} inégalement peuplée

levée de dégénérescence

ESCL ↑



+ stable

$-0.6\Delta_o - \delta$

$-0.6\Delta_o$

$-0.4\Delta_o - 2\delta$

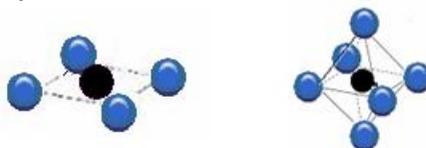
+ stable

Géométrie préférentielle : éléments d^8

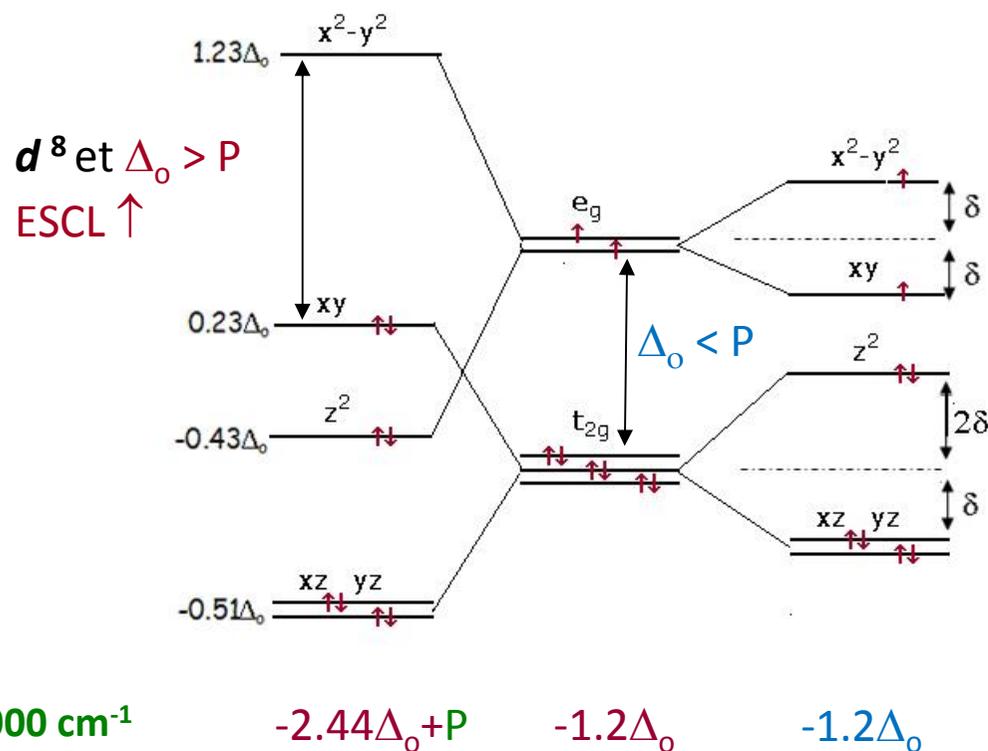
II-6

Plan carré (D_{4h}) vs octaèdre

- complexes du Ni ($Ni(CN)_4^{2-}$)
sauf ligands faibles (F-)



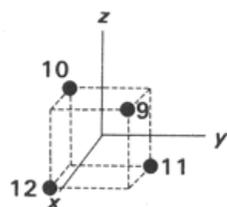
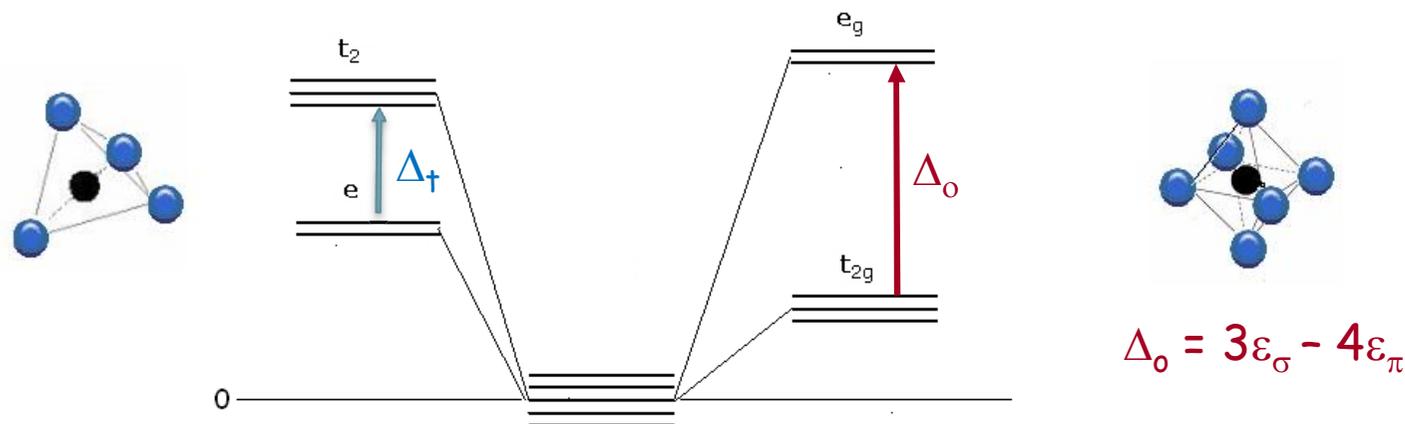
- complexes du Pd^{2+} et Pt^{2+}
(Δ_o forts)



Plan carré n'est pas dû à l'effet Jahn-Teller

Géométrie préférentielle : tétraèdre vs octaèdre

II-6



	position ligand	OA du métal				
		z^2	x^2-y^2	xz	yz	xy
contributions σ	9	0	0	1/3	1/3	1/3
	10	0	0	1/3	1/3	1/3
	11	0	0	1/3	1/3	1/3
	12	0	0	1/3	1/3	1/3
contributions π	9	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
	10	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
	11	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
	12	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9

$$e : 8/3 \epsilon_{\pi}$$

$$t_2 : 4/3 \epsilon_{\sigma} + 8/9 \epsilon_{\pi}$$

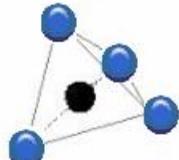
$$\Delta_t = 4/3 \epsilon_{\sigma} - 16/9 \epsilon_{\pi}$$

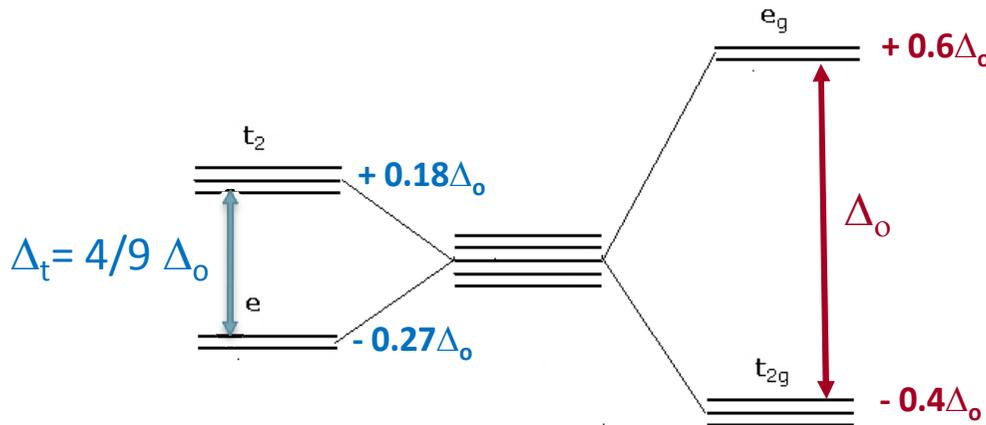
$$4/9 (3 \epsilon_{\sigma} - 4 \epsilon_{\pi})$$

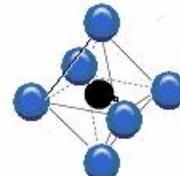
$$\Delta_t = 4/9 \Delta_o$$

Géométrie préférentielle : tétraèdre vs octaèdre

II-6


 $\Delta_t < P$:
 exclusivement HS




 BS :
 exclusivement O_h

ESCC : Energie de Stabilisation en Champ Cristallin : $ESCC(O_{hHS}) = -0.4\Delta_o n + 0.6\Delta_o m$

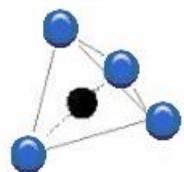
$ESCC(T_d) = -0.267\Delta_o n + 0.178\Delta_o m$

EPSO : Energie de Préférence en Site Octaèrique = $ESCC(\text{octa,HS}) - ESCC(\text{tétra})$

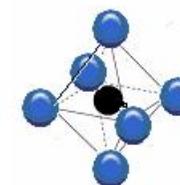
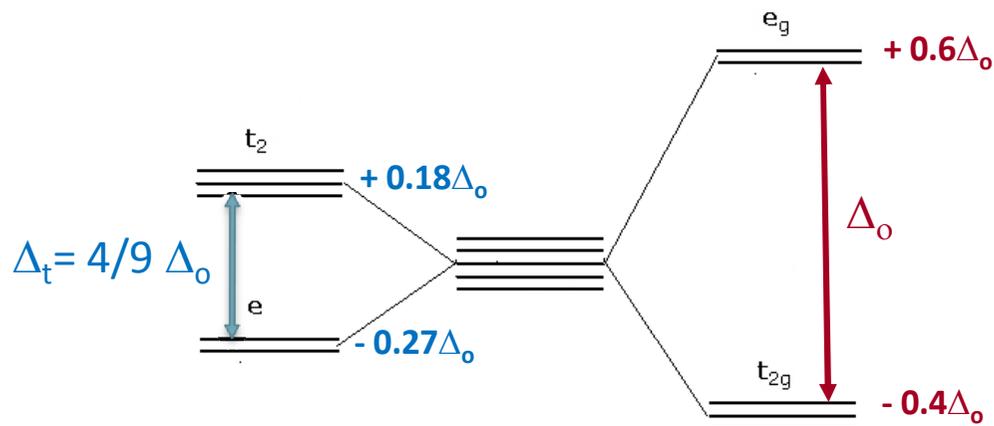
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
ESCC (octa HS)	$-0.4\Delta_o$	$-0.8\Delta_o$	$-1.2\Delta_o$	$-0.6\Delta_o$	0	$-0.4\Delta_o$	$-0.8\Delta_o$	$-1.2\Delta_o$	$-0.6\Delta_o$	0
ESCC (tétra)	$-0.27\Delta_o$	$-0.54\Delta_o$	$-0.35\Delta_o$	$-0.18\Delta_o$	0	$-0.27\Delta_o$	$-0.54\Delta_o$	$-0.35\Delta_o$	$-0.18\Delta_o$	0
EPSO (HS)	$-0.13\Delta_o$	$-0.26\Delta_o$	$-0.85\Delta_o$	$-0.42\Delta_o$	0	$-0.13\Delta_o$	$-0.26\Delta_o$	$-0.85\Delta_o$	$-0.42\Delta_o$	0

Géométrie préférentielle : tétraèdre vs octaèdre

II-6



$\Delta_t < P$:
exclusivement HS



BS :
exclusivement O_h

$EPSO \leq 0$: O_h toujours \pm préférentiel - T_d dépend des L

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
$-0.13\Delta_o$	$-0.26\Delta_o$	$-0.85\Delta_o$	$-0.42\Delta_o$	0	$-0.13\Delta_o$	$-0.26\Delta_o$	$-0.85\Delta_o$	$-0.42\Delta_o$	0

EPSO (HS)

Un peu d'exercice...



1. Les spinelles sont des cristaux ioniques de formule AB_2O_4 . La maille cristalline peut être décrite de la façon suivante : les oxygènes occupent les sommets d'une maille cubique à faces centrées ; dans un spinnelle direct, le premier cation (A) occupe des sites tétraédriques , les deux autres cations (B) la moitié des sites octaédriques.
Dans un spinnelle inverse, le cation A et un des cations B occupent la moitié des sites octaédriques, le dernier cation B occupant des sites tétraédriques.
En utilisant les ESCC, expliquer que Mn_3O_4 soit un spinelle direct alors que Fe_3O_4 est un spinelle inverse.
2. $[CrF_6]^{3-}$ a une géométrie proche de l'octaèdre parfait avec des liaisons Cr-F de 1.9 Å. $[MnF_6]^{3-}$ a également une géométrie octaédrique mais déformée avec quatre liaisons Mn-F à 1.91 Å, et deux à 2.09 Å. Expliquer cette différence de structure.
3. Avec CN^- , $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ forme $[Fe(CN)_6]^{4-}$ alors $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ forme $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Expliquer.

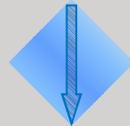
III – Conclusion



modèle **recouvrement angulaire** (*Angular Overlap Model*)



Diagramme de levée de dégénérescence des OM *d* (frontière), toute géométrie



Gap HOMO-LUMO (Δ_o)

propriétés optiques

propriétés magnétiques



ESCL

stabilité

réactivité

La théorie peut-elle tout expliquer ?



champ d'O²⁻ (corindon)

O_h

Cr³⁺



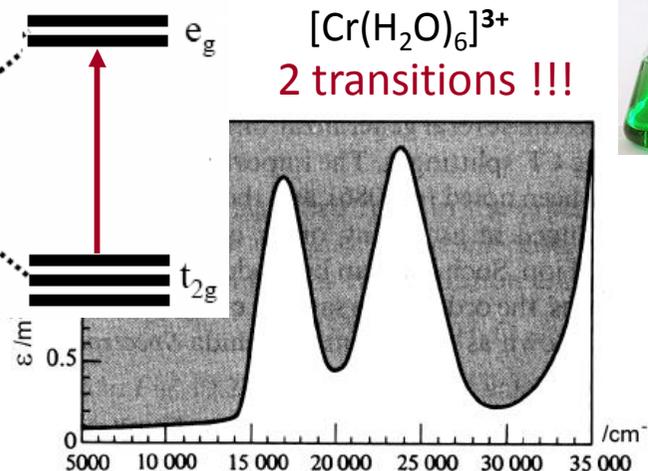
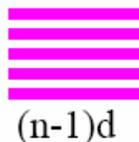
Théorie du champ de ligands =
bonne approximation



champ d'O²⁻ (béryl)

O_h

Cr³⁺ !!!



Modèle trop simple = interactions ignorées (H_{RE}, H_{SO})

Réponse dans *3. Luminescences : termes spectraux, diagrammes de Tanabe-Sugano*
et le préceptorat *Couleurs et Diagrammes de Tanabe-Sugano*

