



RONÉOS DFGSP2 2020 - 2021

UE PL2.7 : VASM 3-4

Date : 14/09/20

Plage horaire : 8h25-10h25

Enseignant : FORFAR Isabelle

N°ISBN : 978-2-37366-079-1

Ronéistes

GALLAIS Armaëlle – armaelle.pm@hotmail.com

LABEGUERIE Lola – lolalabeguerie@gmail.com

Généralités sur les métaux 2

Plan du cours :

Colonne 2 : Les alcalino-terreux

I- Introduction

II- Réactivité

III- Quelques dérivés des Alcalino-terreux

A- Les halogénures

B- Les carbonates / hydrogénocarbonates

IV- « complexes »

A- Avec les porphyrines

B- Avec l'ATP

C- L'acide "EthylèneDiamineTetraAcetic"

V- Mg et Ca dans l'organisme

Complexes des métaux de transition, Notions générales

I - Introduction/Généralités

II - Ligands

III - Les métaux de transition

IV - Coordinence

V - Règle de Sidgwick

VI - La liaison de valence

VII - Propriétés électroniques des complexes (champ de ligand)

A- Influence des ligands sur les OA d dans le cas d'un complexe octaédrique

B - Diagramme énergétique en milieu octaédrique

C - Couleurs des complexes de MT

VIII - Complexe inerte / labile

I. Introduction

C'est avec les alcalino-terreux (=AT) que nous finissons le bloc S de la classification périodique. Les propriétés des AT sont assez proches de celles des alcalins.

Les AT correspondent à la **colonne 2** de la classification, ils auront donc une configuration électronique externe identique en ns^2 . *Attention à ne pas confondre avec les éléments du bloc d qui possèdent souvent une configuration ns^2 aussi.*

Dans les éléments que l'on va trouver dans la colonne 2 on a :

- Le **Béryllium (Be)** : plus petit élément des AT. Il est assez confidentiel donc on ne va pas beaucoup en parler. On le retrouve dans la béryllose (maladie pulmonaire), dans les fenêtres qui n'absorbent pas avec les rayons X, dans l'émeraude... C'est un composé qui fera des liaisons covalentes (comme la plupart des éléments de début de colonne du fait de leur petite taille) et non des liaisons ioniques.
- Le **Magnésium (Mg)** et le **Calcium (Ca)** : C'est surtout d'eux dont on va parler, on peut les considérer comme les vrais alcalino-terreux.
- Le **Strontium (Sr)** : retrouvé dans certains médicaments, notamment pour traiter l'ostéoporose (en revanche leur efficacité n'est pas forcément prouvée).
- Le **Baryum (Ba)** : Il est intéressant dans les laits de baryum que l'on administre pour les radiographies du duodénum.
- Le **radium (Ra)** : qui lui est radioactif.

Ces éléments sont appelés alcalino-terreux car ils sont à l'interface entre les alcalins et que parmi eux on retrouve des terres rares présentes dans le bloc F de la classification.

En règles générales, ils feront des **composés ioniques** (sauf le béryllium) et seront **moins réactifs que les alcalins**. Leur **nombre d'oxydation** est soit **0**, soit **+2**.

Nombres d'oxydation : n.o (M) = 0 et n.o. (M⁺⁺) = +2

A l'état naturel le Mg et le Ca sont souvent combinés sous la forme de sel. Comme la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, la calcite CaCO_3 ou encore les apatites $\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ que l'on retrouve dans les os ou les dents.

On les retrouve aussi dans les compléments alimentaires tels que les dolomites en gélules pour un apport en Ca et Mg.

II. Réactivité

Ce sont des métaux, donc des **réducteurs** avec des potentiels très négatifs ($\text{Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2.37 \text{ V}$).

En présence d'air ils vont brûler facilement, particulièrement le Mg (il ne faut jamais éteindre un feu de magnésium avec de l'eau sous risque de l'alimenter).



En produit on pourra avoir MgO qui est la magnésie. C'est un composé très stable du fait de la grande différence d'électronégativité entre le Mg et O, ce qui favorise la liaison ionique et par leur petite taille ce qui renforce les interactions électrostatiques. On pourra aussi obtenir CaO, la chaux vive que l'on verra plus tard.

En présence d'eau on va avoir la formation d'un hydroxyde. Les hydroxydes sont peu solubles dans l'eau, mais leur solubilité augmente avec Z. Plus leur solubilité augmentent plus leur basicité augmente.

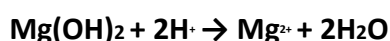


Une base/acide est d'autant plus basique/acide qu'elle se dissocie totalement. Par exemple Mg(OH)₂ est peu soluble, donc il sera peu basique.

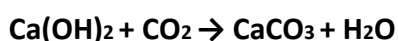
NB : attention à la neutralité des produits, on part d'un élément de la colonne 2, on forme donc de ions divalents, il doit donc y avoir 2 charges moins en face pour compenser ses deux charges +, d'où le (OH)₂.

Donc Mg(OH)₂ est **peu soluble** (10⁻⁴g/L à 25°C). Cette molécule est utilisée dans le traitement de l'hyperacidité gastrique.

- **Principe :** Mg(OH)₂ va être administré dans un lait et ne va réagir qu'en milieu très acide avec les H⁺ de l'organisme (sans libérer des OH⁻ très délétères).



Concernant Ca(OH)₂, cette molécule correspond à l'**eau de chaux** qui est une **base plus forte** que Mg(OH)₂. Ce composé est notamment utilisé pour la détection du CO₂ par apparition d'un précipité de CaCO₃.



Remarque : en pharmacie on trouve des liniments oléo calcaire (mélange d'huile d'olive et d'eau de chaux) utilisé pour l'hygiène des nourrissons. Il faut faire attention à la fabrication maison car dans ce mélange l'eau de chaux est mise en certaine quantité afin de ne pas dépasser un pH de 9, donc si il y a un mauvais dosage il peut y avoir un risque de brûlures à cause du pH très basique.

III. Quelques dérivés des Alcalino-terreux

A. Les halogénures

On a :

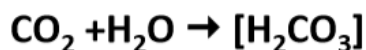
- **MgCl₂** : on l'obtient à partir de l'eau de mer grâce au Mg²⁺ présent abondamment (les halogénures sont rarement disponibles directement à l'état naturel) en plusieurs étapes.
 - En premier on a le Mg²⁺ qui réagit avec le Ca(OH)₂, il va y avoir échange d'ions alcalino-terreux et la formation d'un produit qui a tendance à précipiter, le Mg(OH)₂.
 - Ensuite on fait réagir ce Mg(OH)₂ obtenu avec de l'acide chlorhydrique (HCl) sous forme aqueux.

- $\text{Ca(OH)}_2 (\text{s}) + \text{Mg}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + \text{Mg(OH)}_2 (\text{s})$ puis
- $\text{Mg(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{HCl} (\text{aq}) \rightarrow \text{MgCl}_2 (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- **CaCl₂**: c'est un sous produit de synthèse obtenu avec le procédé Solvay.
 - $2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$
 - Il peut former des hydrates, c'est à dire des molécules capables de se combiner avec des molécules d'eau, on dit aussi hygroscopique, tel que $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilisé dans le traitement de l'hypocalcémie car CaCl_2 étant très soluble, les ions Ca^{2+} sont facilement absorbables.
 - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ va être donné dans des solutions, des perfusions pour les rééquilibrages ioniques car lui aussi est très soluble et donc peut facilement apporter le Mg^{2+}

Donc l'avantage des **dérivés halogénés** c'est leur **très bonne solubilité** dans l'eau.

B. Les Carbonates (CO_3^{2-}) / Hydrogénocarbonates (HCO_3^-)

Lorsque du CO_2 réagit avec de l'eau, de l'acide carbonique se forme (non délétère) et lorsque cette acide carbonique (espèce non stable) réagit avec du CaCO_3 cela génère du $\text{Ca(HCO}_3)_2$. Ce $\text{Ca(HCO}_3)_2$ est **soluble**, et au fur et à mesure de l'évaporation du CO_2 il va redonner du CaCO_3 (principe des stalactites). Ce CaCO_3 sera utilisé comme traitement d'appoint pour l'ostéoporose.



acide carbonique

(grottes)



Les hydrogénocarbonates d'alcalino-terreux ne sont **stables qu'en solution aqueuse**. On ne peut pas avoir de l'hydrogénocarbonate solide.

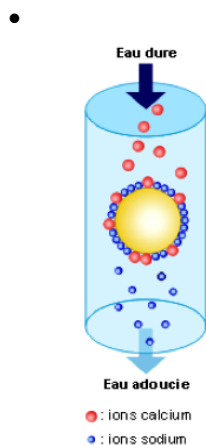
- **Où retrouve t-on ces cations alcalino-terreux ?**

On les retrouve dans l'eau (ils sont nécessaires pour nous). On peut le déduire lorsque l'on utilise du savon car ils vont réagir ensemble pour former un sel particulièrement insoluble. Le savon est composé d'acide gras (ici le stéarate de sodium) et va réagir avec le Mg et le Ca de l'eau pour devenir le stéarate de magnésium ou de calcium.

La différence entre le stéarate de sodium et de magnésium/calcium se trouve dans le nombre de chaînes d'acide gras, une chaîne pour le stéarate de sodium ce qui le rend soluble contre deux pour le stéarate de Mg/Ca pour compenser les deux charges positives, ce qui va le rendre alors insoluble et précipite sous la forme de sel. On peut alors observer des phénomènes d'entartrage mais tout ceci n'est pas sans conséquences sur la santé.

Au niveau de la dureté on note 2 types de dureté :

- La **dureté temporaire** de l'eau : c'est une dureté que l'on peut assez facilement enlever. Elle est due à la présence des ions les **moins stables**, comme les hydrogénocarbonates d'alcalin et de magnésium qui lorsqu'ils sont dans l'eau et soumis à une chaleur (même une chaleur atmosphérique suffit) précipitent sous forme de carbonates, éliminent le CO_2 pour former de l'eau. Si possible on peut filtrer, sinon on a un dépôt de carbonate pouvant entartrer les systèmes.
- La **dureté permanente** : elle est due notamment à l'existence des sulfates (de calcium et de magnésium). Ce qui faut avoir à l'esprit, c'est que dès que l'on a des alcalino-terreux, on a des composés insolubles. Donc il faudra par exemple un échange d'ion pour les rendre solubles.



Pour se faire on peut utiliser une **résine échangeuse d'ions**. Le principe est d'avoir une résine sur laquelle on a des ions alcalins qui sont greffés, on fait passer notre eau et un **échange se fait entre les alcalino-terreux et les alcalins**. Les AT sont captés par la résine et les alcalins sont relargués dans l'eau (car les sel d'alcalin sont solubles contrairement aux sels d'alcalino-terreux). Attention la résine n'a pas une capacité infini, il va arriver un moment où elle sera saturée en AT.

C. Les Sulfates : MSO_4

$\text{M}^{++} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{MSO}_4$, avec SO_4^{2-} est l'ion sulfate.

La solubilité des sulfates diminue en descendant la colonne, ce qui explique que le BaSO_4 est insoluble et que MgSO_4 et CaSO_4 soient peu solubles.

Ces composés forment des **hydrates** comme par exemple :

- **$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$** qui est le sel d'Epsom utilisé dans certaines eaux en cas d'hypomagnésie, pour les caissons de flottaison où l'on a une diffusion des ions Mg^{2+} à travers la peau (un excédent d'ions Mg^{2+} n'est pas grave car ce sont des ions bien régulés par l'organisme), pour les arythmies cardiaques...

- **CaSO₄** : que l'on retrouve comme agent de charge, dans certains produits pharmaceutiques ou cosmétiques (dentifrice). On le retrouve sous la forme d'excipient inerte.
- **BaSO₄** : C'est un composé insoluble qui a la particularité d'être opaque aux rayons X et va donc être utilisé chez le patient pour les radiographies de l'estomac. Ba²⁺ est très toxique c'est donc un avantage qu'il soit insoluble. À la fin de la manipulation on peut donc éliminer cette substance sans qu'il y est une grande quantité de Ba²⁺ qui soit dissous.

IV. "Complexes"

Ce sont des ions qui ont la particularité de se complexer. Ce ne sont pas des complexes comme l'on verra par la suite car ils n'ont pas d'orbitale. Les appeler complexes est un abus de langage.

A- Avec les porphyrines

On a le magnésium qui vient se placer au centre du cycle et la cavité s'adapte au Mg. Le Mg se lie grâce au 4 azotes autour de lui, 2 azotes font une liaison avec leurs doublets non liants, et les deux autres font une liaison dative.

Ces systèmes sont assez plans, on parle de **porphyrine au magnésium** car la cavité s'adapte à la taille de l'ion, c'est à dire quelle n'est pas capable de s'adapter à un autre ion.

On dit que ce cycle a une coordinence de 4 car l'azote se lie 4 fois, lorsqu'on a un métal qui se lie X fois on parle de coordinence X fois suivant ses liaisons.

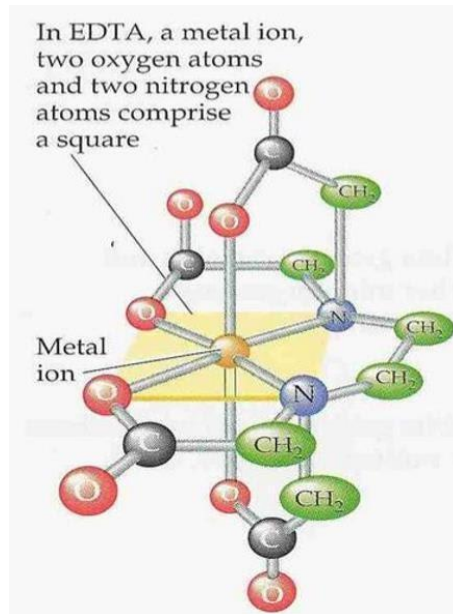
B- Avec l'ATP

Pour avoir la forme active de ces systèmes il faut que le magnésium soit lié avec la molécule d'ATP par des **interactions électrostatiques** (c'est une liaison facile à rompre) et non par une liaison complexe.

C- Acide "EthyleneDiamineTetraAcetic" / EDTA

C'est une molécule qui a 4 fonctions acides reliées entre elles par une chaîne d'éthylène centrale. Elle a 6 pôles qui vont permettre de se lier à un ion ce qui veut dire que de part ses chaînes elle a une capacité de repliement sur elle même qui fait que c'est un bon agent pour complexer un ion.

C'est un composé **insoluble** donc on utilisera préférentiellement un di-sel de sodium, le Na_2EDTA . Ce di sel va pouvoir se complexer avec du Mg^{2+} ou du Ca^{2+} par exemple et il sera utilisé pour le dosage des eaux. On l'utilise aussi en tant qu'anti-coagulant lors de prise de sang (le tube aura un bouchon violet), lorsqu'on agite le tube, l'EDTA capte les ions calcium Ca^{2+} évitant ainsi que le prélèvement coagule. Elle peut aussi être administré dans le traitement des intoxications au Plomb.



V- Mg et Ca dans l'organisme

Le **magnésium** se retrouvera plus au niveau intracellulaire qu'en extracellulaire, en quantité chez l'adulte de 20 à 30g. Son besoin quotidien est de 200 à 500 mg. Le magnésium se retrouve dans l'alimentation (ex : dans le chocolat)

Un **déficit en magnésium** se **ressent** assez facilement, on aura des grosses fatigues, on est plus sensible aux maladies, on aura des troubles comportementaux et neuromusculaires tel que la spasmophilie.

Le **calcium** est en très grande quantité dans l'organisme (1kg) et nos besoins quotidiens sont de 0,5 à 1g/j.

Si on a une baisse du calcium plasmatique on aura par stimulation de la parathormone une libération du calcium osseux. On a aussi une **interdépendance** dans le tissu osseux entre le calcium et le phosphore ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$) et leur baisse simultanée entraîne un rachitisme.

Activateur enzymatique (ADP, ATP...)

Commande la perméabilité cellulaire

Protège l'appareil circulatoire ➡ lésion vaisseaux

**Absorption Mg liée à Ca ➡ ratio optimal alim : 2Ca/1Mg
↘ : fatigue / résiste mal aux maladies**

Rôle fondamental :

minéralisation osseuse

réact. enzymatique (Ca dépendante),

coagulation sanguine

Contraction musculaire

Complexes des métaux de transition, Notions générales

Les éléments des différents blocs ont tendance à faire des liaisons pour former de véritables complexes, produisant des molécules que l'on peut retrouver dans différents domaines, dont la chimie (se sont souvent des substances colorées, il suffit de modifier une liaison dans la molécule pour qu'elle change de couleur, c'est donc facile de les doser et des les tracer) et la santé (hémoglobine, myoglobine, cytochrome, protéines au Zn).

Ces molécules ont une **très grande stabilité**. Elles sont utilisées à titre informatif car colorées et sont facilement traçables. Si on connaît la réactivité de ces molécules cela permet de connaître leur biochimie.

I. Introduction / Généralités:

La liaison qui se forme dans un complexe est une **liaison covalente de coordination** qui se forme entre un métal (ici du bloc d = métal de transition) qui agit comme un acide de Lewis puisqu'il a tendance à avoir des lacunes électroniques (notamment lors de son ionisation), et un ou plusieurs ligands qui agissent comme base de Lewis en apportant un doublet d'électrons. Plusieurs ligands peuvent se fixer sur un même métal, et un ligand seul peut apporter au moins un doublet électronique (ex: EDTA).

La réaction de complexation est associée à une constante d'équilibre, **la constante de complexation (K_{eq})**: plus elle sera grande plus le complexe sera stable. La constante d'équilibre dépend de la température. Cette constante est définissable à chaque fois qu'une liaison se met en place, mais il est plus intéressant de la définir pour le complexe entier.

Métal de T agit comme Acide de Lewis (AL)

➡ entité possédant une lacune électronique

Ligand agit comme Base de Lewis (BL)

➡ entité possédant en général un « doublet » d'e⁻



Réaction de complexation (K_{eq})
Formation d'une liaison de coordination

II. Les ligands:

 Établi une seule liaison
Ligands neutres monodentates

NO : Nitrosyl

H₂O : Aqua

CO : Carbonyl

NH₃ : Ammine

Ligands chargés monodentates

F⁻ : Fluoro

CN⁻ : Cyano

Cl⁻ : Chloro

OH⁻ : Hydroxo

Br⁻ : Bromo

NO₂⁻ : Nitro

(atome souligné = atome participant à la liaison)
(les noms ne sont pas à savoir, uniquement **savoir s'ils sont chargés ou neutres**)

Les ligands sont de **plusieurs natures**:

- Les ligands **monodentates** (ou monodente) correspondent aux molécules qui ne feront qu'**une seule liaison avec l'acide de Lewis** (métal de transition). Ils peuvent être neutres ou chargés.
- Les ligands **polydentates** correspondent aux molécules qui forment **plusieurs liaisons**. Ils peuvent être neutres ou chargés.

On a par exemple l'**éthylènediamine** (en), qui se lie par ses 2 pôles azotés due à la capacité de recrutement de la chaîne éthyl qui est assez flexible, permettant la liaison par les deux pôles. C'est un **bidentate**.

H₂NCH₂CH₂NH₂ : Ethylènediamine (en)

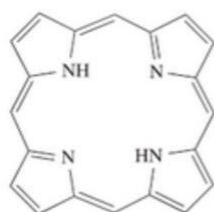
Le tampon EDTA⁻ possède 6 atomes qui peuvent se lier, c'est donc un ligand **hexadentate**.

En tout état de cause, les ligands polydentates sont appelés des **chélates** (qui signifie pince).

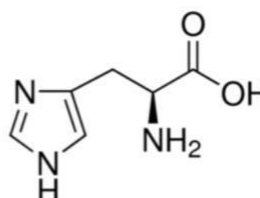
Il est à noter que la stabilité d'un complexe constitué uniquement de ligands monodentates est moins importante que celle d'un complexe constitué uniquement de ligands polydentates, pour un même métal. Cela traduit une diminution du facteur entropique, c'est à dire une diminution de l'agitation dans les complexes de polydentates. Ainsi un métal préférera un ligand polydentate.

La porphyrine est un ligand commun que l'on retrouve dans l'hémoglobine, la myoglobine et les cytochromes.

L'histidine est utilisée dans certains médicaments pour des maladies au cuivre (utilisée comme chélateur). A partir du moment où il y a 2 liaisons dans la molécule, c'est un **agent chélateur**.



porphyrine



histidine

III. Les métaux de transition

Un **métal de transition** est un élément du bloc d qui possède une **orbitale atomique (OA) d incomplète, ou** qui **forme des ions ayant des OA d incomplètes**. Cela comprend tous les éléments des **colonnes 3 à 11**.

Les éléments de la colonne 12 (qui ne sont pas des métaux de transition comme Zn) forment aussi des complexes. Zn ne peut faire que des liaisons Zn^{2+} , il se rapproche des propriétés des alcalino-terreux.

(!! Pour les nulosses qui ont oubliés, il faut savoir faire la configuration électronique des éléments et en déduire celle des ions !!)

Un élément oxydé peut être réduit ou oxydé suivant le tableau en dessous.

Exemple du cuivre ($3d^{10}4s^1$) qui peut donner un ion Cu^+ ($3d^{10}4s^0$) et Cu^{2+} ($3d^94s^0$), puisque c'est une exception et qu'il y a eu un réarrangement.

n.o. de stabilité max = nbre e-s + nbre e-d → Mn puis ↘

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				+7				
			+6	+6	+6			
		+5	+5	+5	+5			
	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
								+1

IV. Coordinance :

La coordinnence correspond au **nombre de sites de coordination occupés**, c'est-à-dire au **nombre total de liaisons échangées** entre le ou les ligands et le métal (ou ion métallique) coordinateur (MT).

Attention on s'intéresse bien au nombre de liaisons et non pas au nombre de ligand puisque les ligands polydentates peuvent former plusieurs liaisons. Exemple, un ligand bidentate échange deux liaisons avec le métal.

- **Ni(CO)₄** : chaque monoxyde de carbone ne peut se lier qu'une fois → 4 liaisons avec 4 ligands différents, on a donc une coordinnence de 4.

Quand on a un complexe avec crochet, on fait abstraction de ce qu'il y a en dehors du crochet car cela sert à neutraliser les charges.

- **K₃[FeF₆]** : 6 ions fluor qui vont venir se lier au fer, la coordinnence est de donc de 6.

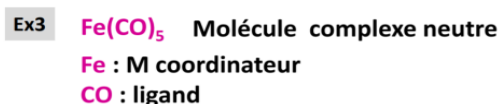
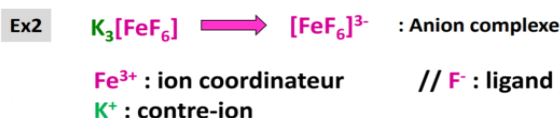
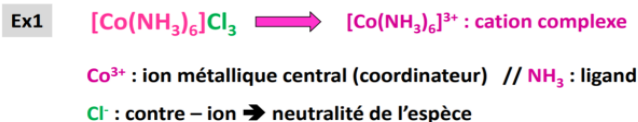
(!Dans les exercices on ne trouvera jamais quelque chose au delà de 6 donc si on a plus c'est qu'on s'est trompé!)

- **[Co(en)₃]Cl₃** : cobalt à l'éthylène diamine (peut se lier 2 fois), on en a 3, la coordinnence est donc de 6.

Comment écrit-on un complexe ?

Un complexe est un sel (ex: NaCl). On écrit la partie positive avant la partie négative. Si un complexe est chargé, il va toujours être entre crochets. Si le complexe est en premier il sera positif et s'il est en dernier il sera négatif. S'il n'y a pas de crochet, le complexe est neutre.

- **Ex1** : on sait que c'est Cl⁻ donc le complexe sera chargé 3+. Sachant que le ligand (NH₃) est neutre, Co sera chargé Co³⁺
- **Ex2** : on sait que c'est K⁺ (*partie positive écrite en premier*). Le ligand est F qui est chargé négativement (F⁻), donc on complexe chargé en 3- (3+ + 6(-) = -3). Le métal Fe est donc chargé 3+, Fe³⁺.
- **Ex3** : CO neutre, donc complexe neutre.

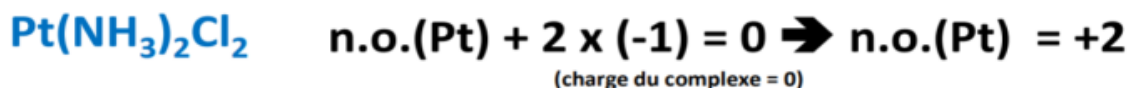
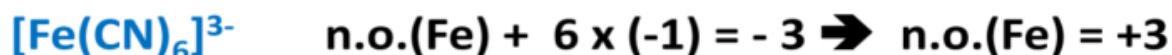
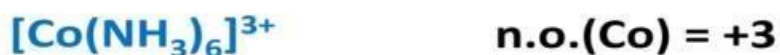
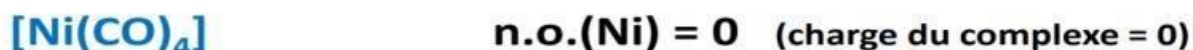


Nombre d'oxydation (n.o.) du métal dans un complexe :

L'ion complexe est symbolisé par $[M(L)_n]^{q+}$ formé avec M le métal, L le ligand, n le nombre de ligand et q+ la charge.

On peut alors calculer les n.o. de la même façon que pour les ions classiques : $[n.o.(M)] + [n \times n.o.(L)] = q$.

La seule chose à savoir est le caractère chargé ou neutre du ligand. Si le ligand est neutre alors le n.o. du complexe est égal à celui du métal. En revanche si le ligand est chargé il faut prendre en compte l'oxydation du ligand. Pour le dernier exemple, il n'y a pas de crochet, cela signifie que tout les ligands font parti du complexe NH.



V. Règle de Sidgwick (règle de l'octet) :

On peut déterminer la stabilité d'un complexe. On considère qu'un complexe a atteint un état de stabilité maximale si les électrons apportés par les ligands au cours de la formation du complexe permettent au complexe d'atteindre ou d'avoisiner la structure électronique du gaz rare qui suit le MT sur la même ligne du tableau périodique.

Comment déterminer ce nombre d'électrons ?

Ex avec $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$:

- D'après la formule, $n.o.(Co) - 1 = +2 \Rightarrow n.o.(Co) = +3$
(car NH_3 est neutre, Cl vaut -1 et on a une charge globale de +2)

- Comme Z (Co) vaut 27, le Co^{3+} (perte d'électrons) se retrouve avec $27-3=24 e^-$, 3 est neutre, c'est donc le n.o. du Cl^- qui nous intéresse.

- NH_3 est un ligand donc il apporte un doublet électronique (base de Lewis) : $2 \times 5 = 10$ électrons

Chaque ligand qui vient se lier apporte en général 2 électrons par liaison. On ne prend pas en compte les charges, si un ligand apporte plus d'électrons ce sera précisé.

- Cl apporte 2 électrons car il a un doublet électronique

→ $24+10+2=36$ électrons ce qui correspond à la configuration électronique d'un gaz rare, le **Krypton**, donc le complexe est stable.

Certains ne peuvent pas adopter cette configuration de gaz noble et seront donc très réactifs: ils pourront recevoir d'autres électrons, c'est une caractéristique souvent recherchée pour que les molécules puissent réagir.

VI. La liaison de valence :

Pour expliquer la structure des complexes, on se base sur la théorie des liaisons. Son rôle est d'expliquer ce que l'on voit. Elle reste quelquefois insuffisante.

Notre acide de Lewis et nos ligands forment un complexe. Pour que les ligands s'agencent autour du métal, il est nécessaire qu'ils forment des liaisons qui soient équivalentes. Pour cela, il va y avoir hybridation des OA de façon à permettre la formation des liaisons autour du métal. Cette théorie nous explique la **structure des complexes et les propriétés magnétiques**.

Propriétés magnétiques:

- **Paramagnétique** : le composé possède des électrons (1 ou plusieurs) dont les spins ne sont pas appariés (au moins un électron célibataire). Ces électrons seront donc attirés par les champs magnétiques.
- **Diamagnétique** : le composé possède tous ses électrons appariés, ils seront alors repoussés par les champs magnétiques.
 - On peut évaluer le **moment magnétique** par $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$ avec μ le moment magnétique et n le nombre d'électrons célibataires dans la structure de l'atome.
 - Ce moment magnétique sera donc nul pour les composés diamagnétiques. (dans les exercices si on nous donne un $\mu=0$ on doit en déduire que l'on a un composé diamagnétique)

Les complexes ont une capacité à interchanger leur spin, on peut passer d'un composé diamagnétique (oxyhémoglobine) à un composé paramagnétique (désoxyhémoglobine).

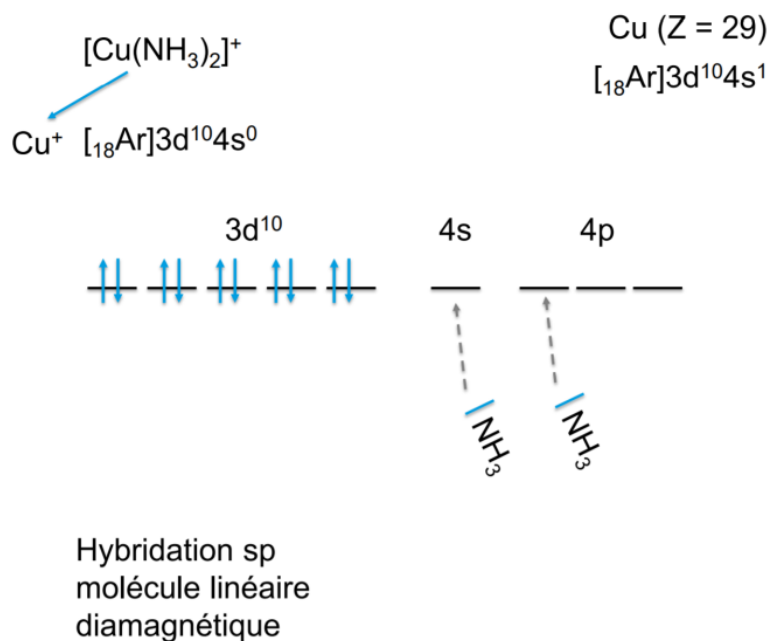
En fonction de la coordinence des complexes on va avoir un nombre plus ou moins important de liaisons, qui vont devoir s'agencer dans l'espace. Cet agencement va se faire en fonction de l'hybridation, donnant ainsi des géométries différentes.

On retrouve deux fois la coordinence de 4, cela traduit la possibilité d'avoir deux types de géométries selon l'hybridation. Le choix dépend des éléments qui forment le complexe (Ex: le Zinc va induire une géométrie tétraédrique alors que le Platine lui aura tendance à former un plan carré).

Coordinence	Géométrie	Hybridation
2	linéaire	sp
4	tétraédrique	sp ³
4	plan carré	dsp ²
6	octaèdre	d ² sp ³ ou sp ³ d ²

Exemple 1 :

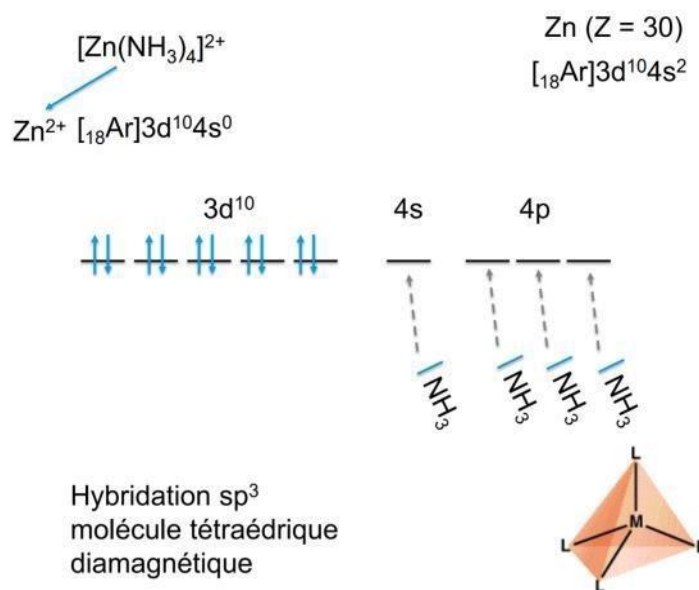
On cherche le nombre d'oxydation du Cuivre qui est de +1 (car NH₃ est neutre) donc Cu⁺ a une configuration en 3d¹⁰ (attention exception remplissage de couche). → 1 OA 4s et 1 OA 4p libres. Les 2 ligands NH₃ amènent leurs doublets électroniques vers les orbitales vacantes : un en 4s et l'autre en 4p (énergie supérieure mais pas excessivement donc utilisable). On utilise une s et une p donc on a hybridation sp : molécule diamagnétique (électrons bien regroupés dans la configuration d) et linéaire.



Exemple 2 :

Zn : 3d¹⁰4s² → ce métal ne fait que des ions Zn²⁺ (NH₃ ligand neutre donc n.o. (Zn)= +2).

Même principe que précédemment, on utilise une s et 3p donc sp³ : tétraèdre et diamagnétique (car on ajoute 4 ligands, ce qui fait 8 électrons, on voit bien qu'il n'y a pas d'électrons célibataires).

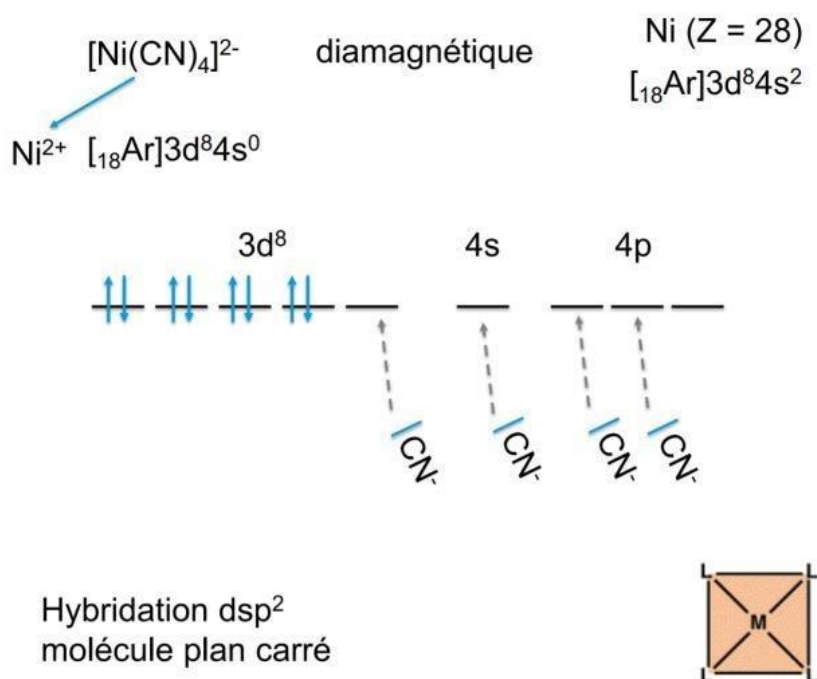


Example 3 :

On précise que la molécule est diamagnétique. On a 4 ligands CN^- on en déduit donc que n.o. Ni = +2. On a 8e- à répartir. Vu qu'il est diamagnétique il va procéder à un réarrangement des électrons.

A noter que lorsque l'on a un ion métallique dans un complexe, les e- ne s'organisent pas obligatoirement selon les règles de remplissage de Hund. Ils peuvent soit se regrouper soit remplir un maximum d'OA. Ce regroupement se fait sous l'influence des ligands.

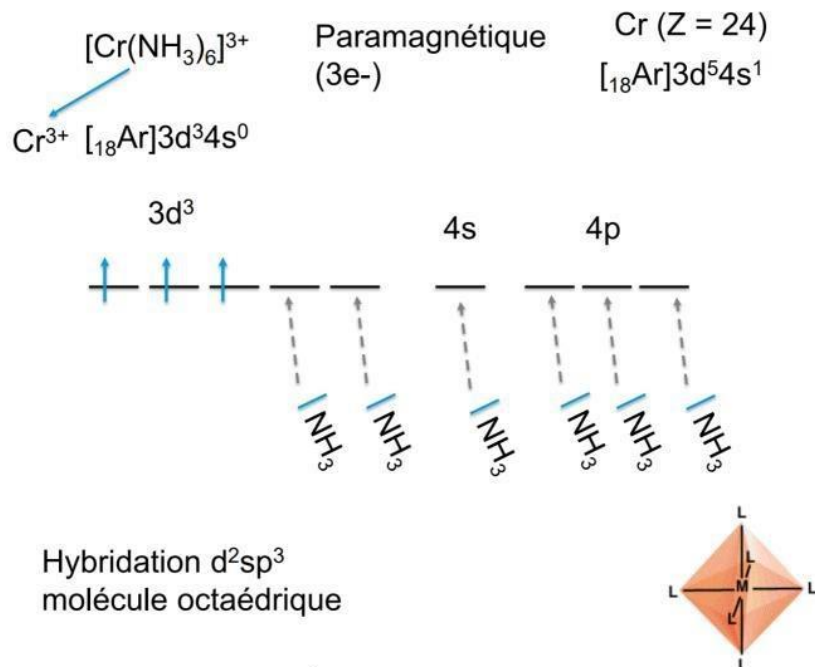
On obtient une orbitale d vacante qui participe à la liaison. On a donc dsp^2 qui correspond au **plan carré**.



Example 4 :

On nous dit que la molécule est paramagnétique avec 3 électrons célibataires. La molécule est constituée de ligands NH_3 neutres $3+3$ on en déduit que c'est un Cr.

A partir de ces informations on obtient la configuration des OA (les e- auraient pu être regroupés si on avait pas eu de précision sur les propriétés magnétiques). On a donc 2 OA d, 1 OA s et 3 OA p de libres pour accueillir les ligands.



(Dans les exos si on nous dit que la molécule est dia/para-magnétique et que l'on précise le nombre d'électrons célibataires on peut en déduire l'agencement des électrons)

Les hybridations nous permettent d'expliquer la géométrie et les propriétés magnétiques (organisation des électrons). L'hybridation, parfois, va utiliser des orbitales 4d vacantes mais c'est un peu irréaliste car leur énergie est très importante. Un même ligand peut générer 2 types d'hybridation (par ex pour Cl^- : $[\text{Ni}(\text{Cl})]^{2-}$: tétraédrique et $[\text{Pt}(\text{Cl})]^{2-}$: plan carré)

Dans l'exemple précédent, on utilise les orbitales en 3d libres. Si on prend l'exemple du Manganèse $3d^54s^2$, il possède 5 électrons célibataires dans ses orbitales 3d qui sont donc inutilisables pour faire des liaisons, alors que l'on observe bien une structure octaédrique lorsqu'il est lié à 6 ligands.

Remarque :

- Un même type de ligand (ex : Cl^-) peut générer 2 types d'hybridation : $[\text{Ni}(\text{Cl})_4]^{2-}$: tétraédrique et $[\text{Pt}(\text{Cl})_4]^{2-}$: plan carré
- Parfois hybridation utilise les orbitales 4d vacantes mais un peu irréaliste car $E(4d) \nearrow \nearrow$: limite de la théorie
- **Théorie rend compte propriétés magnétiques, géométrie**
- Pas d'explications concernant la couleur des complexes

- Les complexes sont colorés, pour expliquer une couleur, on sait qu'un électron passe d'un état fondamental à excité, en revenant à l'état fondamental il émet une couleur. Mais cela on ne peut pas l'expliquer avec cette théorie.
- Ex: $[\text{Mn}(\text{Cl})_6]^{4-}$, on sait que ce complexe est paramagnétique avec 5e- célibataires. On a Mn donc sa configuration est 3d 4s. Les OA 3d sont inutilisables pour l'hybridation, il va alors utiliser 1 OA 4s, 3 OA 4p et 2 OA 4d. Il sera alors hybridé non pas d^2sp^3 mais sp^3d^2 !

Comme précédemment, nous avons les informations sur les propriétés magnétiques. En revanche si on nous avait dit que la molécule est hybridée d^2sp^3 , cela aurait traduit un regroupement des électrons sur les OA 3d.

On peut ainsi se rendre compte des limites de la théorie puisque les OA 4d sont en réalité un peu trop loin énergétiquement.

La théorie rend compte des propriétés magnétiques et de la géométrie mais ne donne aucune indication concernant la coloration des complexes moléculaires. On explique ceci par une autre théorie. La combinaison de toutes les théories permet d'étudier complètement le fonctionnement des molécules.

VII. Propriétés électroniques des complexes (Théorie du champ de ligand)

Le principe dit qu'il y a une interaction entre le métal et les ligands avec formation du complexe dans lequel toutes les OA d ne sont **pas équivalentes**.

On considère que l'acide de Lewis, porte une charge positive, et que les ligands portent une charge négative.

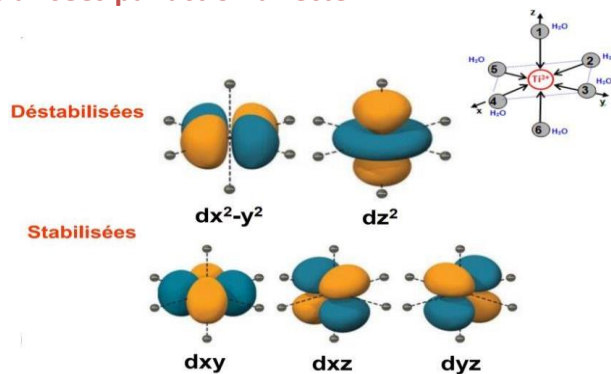
Il y a une perturbation des niveaux électroniques des orbitales d (lorsque l'on écrit les orbitales d, on les met toutes au même niveau, en réalité ce n'est pas vrai puisqu'elles n'ont pas la même orientation, donc pas le même niveau dans le complexe).

Cette théorie permet de comprendre comment se forme la liaison entre métal et ligands. Ceci explique beaucoup de propriétés des différents complexes, notamment dans le domaine biologique, qui permettent de prévoir le déroulement des réactions chimiques.

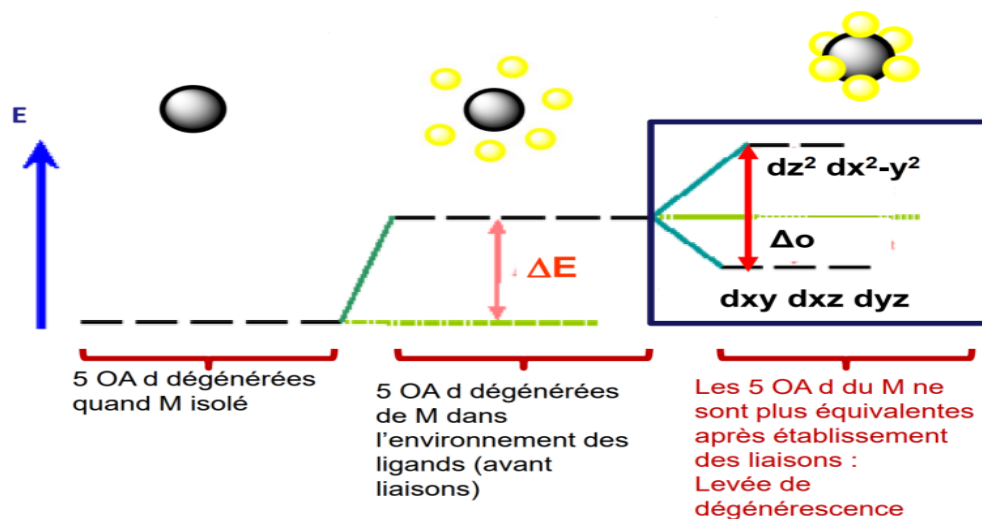
A. Influence des ligands sur les OA d dans le cas d'un Complexe octaédrique

- Les complexes octaédriques sont les plus courants dans la chimie des complexes. Ici sont représentées les 5 **OA d** (2 déstabilisées et 3 stabilisées) dans une molécule octaédrique. On observe un plan carré entouré de part et d'autre par 2 ligands. Il y a 2 groupes d'OA d différents :

- Les **OA stabilisées** : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , ont leurs lobes qui pointent selon les bissectrices entre les axes x , y et z . Cela veut dire que quand les ligands vont se rapprocher pour former la liaison, eux se positionneront sur les axes x , y et z et ne seront pas directement en contact avec les lobes, l'interaction ligand/lobe est moindre et stabilisée.
- Donc elles sont **stabilisées car pas d'interaction directe**.
- Les **OA déstabilisées**: $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , ont leurs lobes qui pointent en suivant les axes x , y et z . Les ligands qui vont venir se positionner selon les axes x , y et z seront en interaction directe avec les lobes, l'énergie des OA va augmenter et l'interaction sera donc déstabilisée.
- Donc elles sont **déstabilisées par action directe**



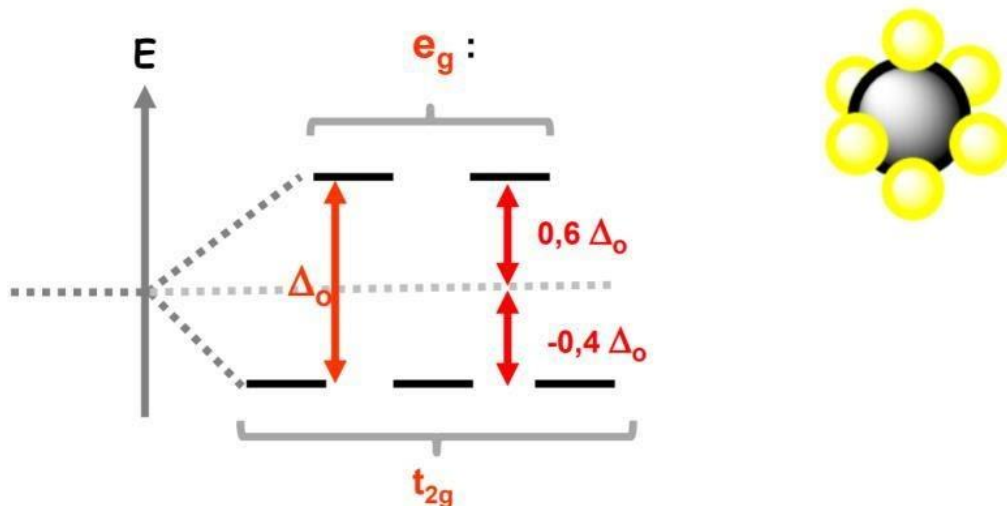
B. Diagramme énergétique en milieu octaédrique: À RETENIR



- On a donc une différenciation des différentes OA d par leur énergie. Au départ nous avons 5 OA d dégénérées (même énergie) quand le métal est isolé.
- Une fois le métal inclu dans l'environnement des ligands, on a une augmentation de l'énergie des OA d qui restent dégénérées. Il y a une petite agitation avant que la liaison s'établisse.

- Finalement, quand le complexe se forme, il y a réorganisation des OA en deux niveaux énergétiques : un niveau de plus basse énergie pour les OA les moins influencées par les ligands et un niveau de plus haute énergie pour les OA qui seront le plus influencées par les ligands.

On observe la “*Levée de dégénérescence*”.



Δ_o = paramètre de stabilisation du champ de ligand en système octaédrique

groupe t_{2g} : 3 orb. d + stables de $0,4\Delta_o$

groupe e_g : 2 orb. d déstabilisées de $0,6\Delta_o$

On obtient donc un groupe d'orbitales qui va être stable et un autre déstabilisé. Il y a une différence énergétique très importante entre ces 2 niveaux que l'on appelle Δ_o .

Ce paramètre, en fonction de sa valeur, va nous indiquer l'importance de la différence énergétique, ainsi que l'organisation des électrons dans la molécule, ce qui va permettre de stabiliser la molécule.

A chaque fois qu'un électron va se placer dans le groupe des orbitales stabilisées, il va gagner une énergie, cette énergie est négative et a une valeur de $-0,4\Delta_o$. Quand il va être déstabilisé il va perdre une énergie positive de $0,6\Delta_o$.

Le Δ_o est propre à un complexe, il existe des tables qui regroupent les différentes valeurs de ce paramètre.

- Le groupe des **OA stabilisées s'appelle t_{2g}** , celui des OA **dégénérées s'appelle e_g** .

Configuration électronique du métal dans un complexe

Configuration électronique de M (ou M^{n+}) dans un complexe :
déterminer le nombre d'électrons x et y sur chaque niveau
d'orbitale t_{2g} et e_g (nbre e⁻ de M ou de M^{n+} central et de la
nature des ligands)



Explique certaines propriétés physico-chim. du complexe :

couleur

propriétés magnétiques

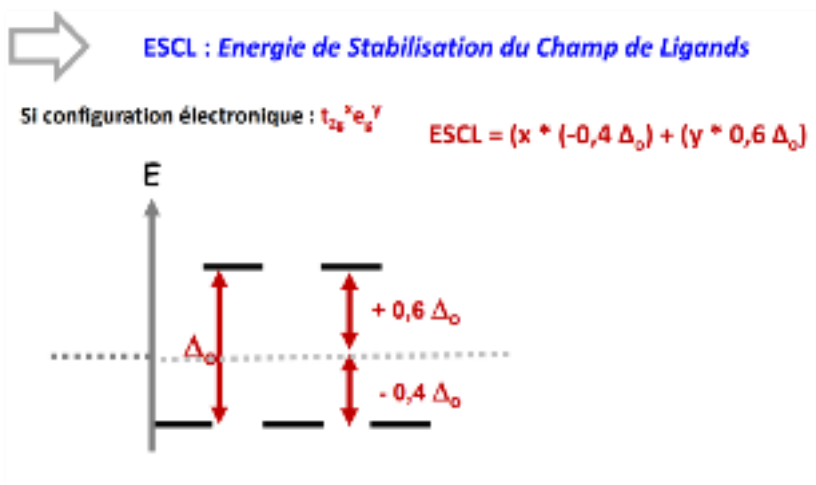
Quand on va écrire la configuration électronique de l'ion métallique dans la molécule complexe, on ne s'occupe plus de tous les électrons mais uniquement ceux qui sont sur les orbitales d.

Cela va nous expliquer les couleurs, on a vu qu'entre temps on a fait apparaître deux niveaux donc il va y avoir possibilité de passer de l'état le plus stable à l'état le moins stable.

Ce sont les seuls à participer aux propriétés électroniques du métal. Pour savoir combien il y a d'électrons sur l'orbitale d, il faut d'abord écrire la configuration électronique du métal isolé et trouver le n.o. de l'ion.

Donc quand on cherche la configuration électronique du métal dans le complexe il faut écrire la répartition des électrons dans les 2 groupes d'OA.

On peut aussi mesurer l'Énergie de Stabilisation du Champ de Ligands (ESCL). On l'exprime en fonction de Δ_o . C'est une énergie qui dépend de la répartition des électrons de l'ion dans le complexe.

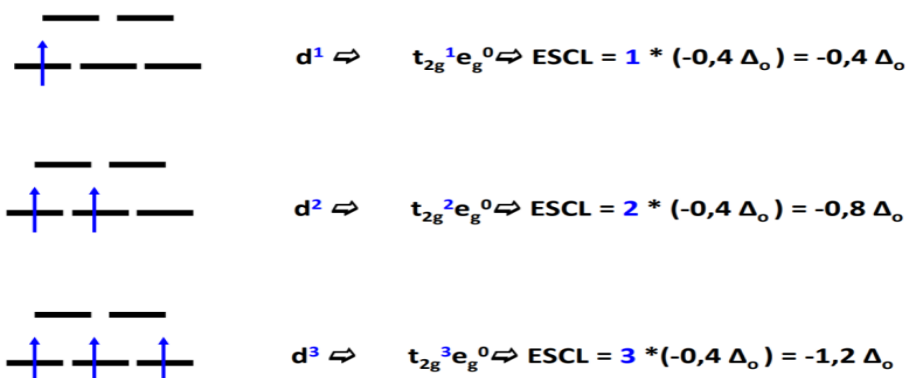


Si on veut comparer des complexes de même nature, on va évaluer et on va trouver une valeur que l'on exprime en fonction de Δ_o , qui est un bon comparatif. Après si on veut l'énergie, on donnera la valeur de Δ_o qui est propre au complexe, puis on calcule la valeur de l'énergie.

Exemple du $F^{2+}, 3d^6$:

- Il possède 6 électrons qui peuvent s'organiser de 2 façons différentes en fonction de la valeur de Δ_o , ainsi les électrons seront soit répartis sur toutes les orbitales (Δ_o petit) soit regroupés sur 3 orbitales (Δ_o grand).
- On va mesurer cette ESCL qui va nous indiquer la stabilité du complexe. L'ESCL est Δ_o exprimé en fonction de Δ_o .
- Les électrons vont toujours chercher à adopter la configuration nécessitant le moins d'énergie.
- Si on doit comparer les 3 niveaux pour ce complexe, on voit que c'est plus stable pour un complexe d'avoir 3 électrons (un électron dans chacune des orbitales) plutôt que d'en avoir qu'un seul.

Le remplissage des nouvelles orbitales par les électrons d du métal central obéit à la règle de HUND (max. d'e⁻ non appariés) pour les métaux en d^1, d^2, d^3 .



Et si on a 4 électrons ?

A partir du 4^{ème}, c'est plus compliqué. Cela dépend. Parfois on le placera en t_{2g} et parfois en e_g . Cela dépend de la différence énergétique entre les deux niveaux.

- Donc **si petite différence énergétique**, cela coûtera moins cher à l'électron de venir se placer en e_g (dans le niveau supérieur) que de s'apparier en t_{2g} .
- Si **grande différence énergétique**, l'électron a le choix entre franchir un niveau énergétique très élevé ou rester en t_{2g} . Il va donc rester en t_{2g} et s'apparier. Cela lui coûtera moins cher énergiquement.

Si on a un cinquième électron, son placement dépendra aussi de la différence énergétique et suivra le quatrième électron.

A partir des d^4 , le 4ème e^- a 2 possibilités :

soit e^- occupe le niveau d'énergie élevé e_g

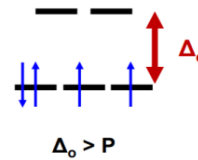
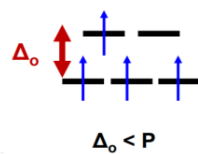
soit e^- s'apparie avec un e^- de l'une des orb. t_{2g}



La Configuration électronique adoptée par le complexe sera celle d'E la + basse



Il faudra alors comparaison Δ_o et l'énergie d'appariement (P , c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour appairier $2e^-$ dans une OA)



- Si Δ_o est inférieur à l'énergie d'appariement des électrons alors il va combler des OA vides.
- À l'inverse, si Δ_o est plus grand que l'énergie d'appariement alors l'électron va s'apparier à un autre.

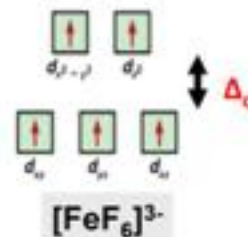
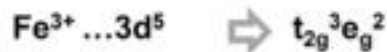
Ex

Si $\Delta_o < P$ 4ème e^- occupera e_g au lieu de « payer le prix » d'un appariement avec un e^- dans t_{2g}

►► cas du ligand à champ faible (Δ_o petit)



Remplissage selon la règle de Hund



$$ESCL = (3 * (-0,4\Delta_o)) + (2 * 0,6 \Delta_o) = 0 \Delta_o$$

$\Rightarrow \Rightarrow P > \Delta_o$

→ $[FeF_6]^{3-}$: Le **ligand fluorure** influence le ligand pour avoir une **petite différence** énergétique. Ainsi, le quatrième et cinquième électrons franchissent la barrière énergétique pour aller sur l'**orbitale e_g** .

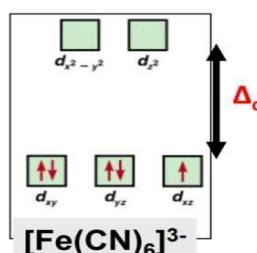
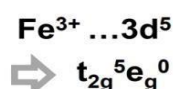
Et s'il y en avait un 6ème on le remettrait en bas.

On a une configuration électronique pour l'ion métallique dans le complexe qui est $t_{2g}^3 e_g^2$. Une fois l'ion dans le complexe, ce qui nous intéresse, ce sont uniquement les **électrons de l'orbitale d** qui lui confèrent ses propriétés.

On peut ainsi calculer l'**énergie de stabilisation du champ de ligands** (ESCL) : c'est le nombre d'électrons sur les orbitales t_{2g} plus le nombre d'électrons sur les orbitales e_g .

- Quand on trouve 0 au calcul, cela ne veut pas dire que le complexe n'existe pas mais cela veut dire que l'on a une répartition homogène des électrons. C'est-à-dire il y a autant de contribution en bas qu'en haut.

Si $\Delta_o \gg P$ $\uparrow\uparrow\uparrow$ 4ème e- s'appariera sur t_{2g} plutôt que d'occuper le niveau sup e_g
très défavorable
 \blacktriangleright cas du ligand à champ fort (Δ_o grand)



$$ESCL = (5 * (-0,4\Delta_o)) = -2,0 \Delta_o$$

Règle de Hund n'est pas respectée

$\rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$: Lorsqu'on a des complexes avec des **ligands de type cyano (CN⁻)**, on a toujours le même ion Fe^{3+} , mais on a des **ligands dit "à champ fort"** qui vont éclater la différence énergétique. Les 5 électrons se placeront dans les **orbitales t_{2g}** .

- Le deuxième cas est le plus stable car Δ_o plus négatif.

Les ligands CN^- ont une aptitude à provoquer une différence énergétique très élevée entre les deux groupes d'orbitales. Donc les 3 premiers électrons sont placés en t_{2g} et le 4^{ème} s'apparie en t_{2g} .

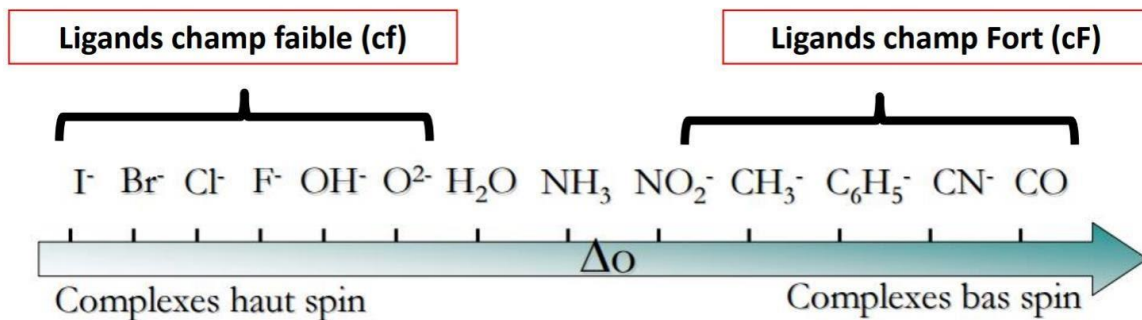
La règle de Hund n'est pas respectée : il y a deux doublets électroniques et un électron célibataire. Le complexe est donc **paramagnétique**.

Il y a eu beaucoup d'études sur les complexes où l'on mesurait les Δ_o . On a pu voir pour différentes molécules, l'influence qu'ont les ligands les uns par rapport aux autres. On a reconstitué une série spectrochimique (*qui n'est pas à savoir à 100% car aides si ligand 'exotique'*).

- Nature des ligands : influence sur la valeur de Δ_o

Nature des ligands : influence sur la valeur de Δ_o

« série spectrochimique »



H₂O, NH₃ : ligands intermédiaires

Sur cette échelle :

- On a des ligands à **champ faible** qui vont influencer pour avoir un complexe à **haut spin**, c'est-à-dire qui placent ses spins électroniques en bas et en haut. *On a tous les ions halogénures, OH ...*
- On a des ligands à **champ fort** qui vont influencer pour avoir des complexes à **bas spin** (les spins seront préférentiellement dans les orbitales t_{2g} , en bas). *On a des ligands à retenir, comme le ligand cyano CN⁻ et le monoxyde de carbone CO car ils sont très importants.*
- Il y a aussi des **ligands intermédiaires** qui sont parfois à champ faible et parfois à champ fort en fonction des types d'ions avec lesquels ils vont réagir ; tels que H₂O et NH₃.

Pour les exams : Forfar considère qu'on doit savoir que TOUS les **halogénures** sans exceptions sont à **champ faibles** et que **CN⁻ et CO** sont à **champ fort**. Pour les autres elle donnera toujours des infos.

Remarque:

On a plusieurs propriétés qui affectent l'éclatement du champ de ligands :

- la géométrie du complexe (octaédrique, tétraédrique...)
- la nature du ligand (la série spectrochimique)
- les degrés d'oxydation (on n'aura pas le même Δ_o selon le d.o pour un même métal)
- la nature du métal (ex: dans la colonne du cobalt on aura une augmentation du Δ_o en descendant dans la colonne)

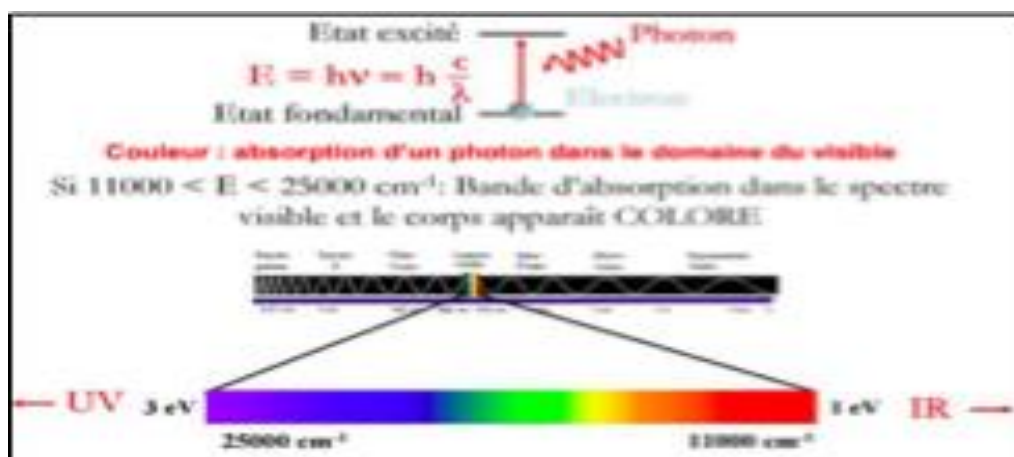
Les ligands à champ faibles comme les halogénures sur leur structure ont plusieurs doublets non liants et cette caractéristique a une interaction particulière avec les orbitales d et on s'aperçoit que plus il y a de doublets non liant sur un seul atome et plus on aura des ligands à champ faibles.

C - Couleur des complexes de MT

Avec la théorie de la liaison de valence, on n'arrivait pas à expliquer que ces complexes soient colorés, car lorsque'on regardait cette théorie les orbitales d étaient sur le même niveau énergétique quand on les dessinait. Alors que pour la théorie du champ de ligands elles sont sur deux niveaux énergétiques.

Quand on explique un phénomène de couleur, on a **un électron qui passe d'un état fondamental à un état excité**. Il absorbe une radiation et réémet cette radiation. On s'aperçoit que dans le cas des complexes, le plus souvent, la radiation émise est une radiation qui se trouve dans le visible. C'est pour cela que l'on a tout un panel de complexes colorés.

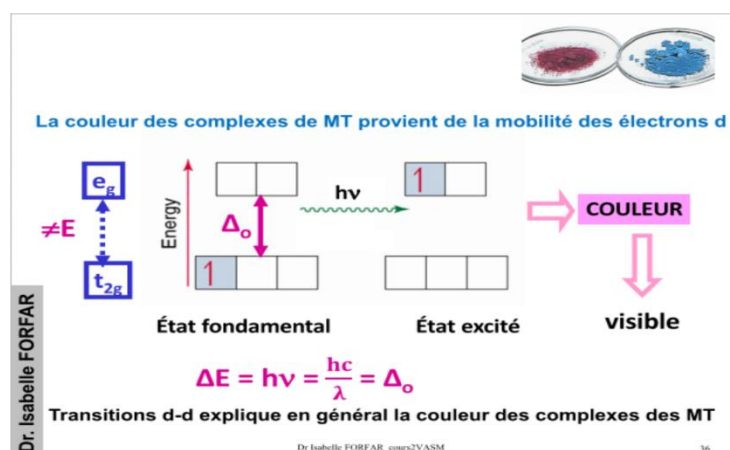
L'état fondamental et l'état excité ressemblent bien à nos deux niveaux énergétiques t_{2g} et e_g .



L'électron absorbe une radiation. Il passe d'un état fondamental (t_{2g}) à un état excité (e_g) : c'est ce qu'on appelle les **transitions d-d en absorption**.

Lorsqu'il va revenir à l'état fondamental, il va émettre une radiation dans le domaine du visible.

Ça explique pourquoi les complexes sont colorés, comme les complexes du cobalt qui le sont beaucoup. Cette différence énergétique est Δ_o . Mais on a déjà vu que cette différence pouvait s'appeler $\Delta E = hc/\lambda = \Delta_o$.



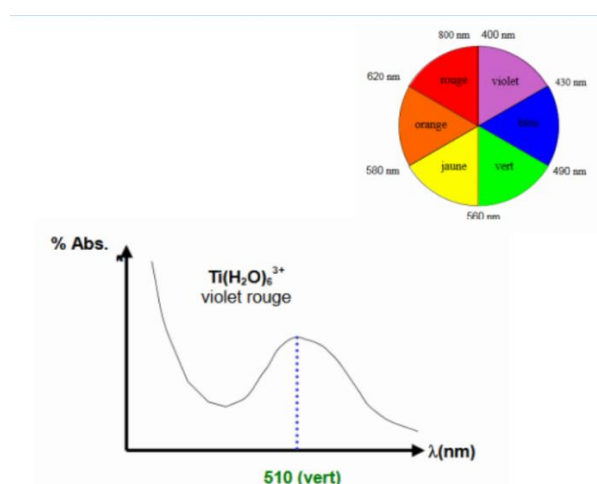
La **différence énergétique** entre les deux niveaux d'orbitales d, t_{2g} et e_g , **est inversement proportionnelle à la longueur d'onde**.

Exemple 1 :

Prenons l'exemple d'un complexe simple pour lequel on aura qu'une seule possibilité de transition car il n'y a qu'un seul électron : le complexe du titane $Ti(H_2O)_6^{3+}$.

Le titane est $3d^2 4s^2$.

Mais ici, on a le Titane $^{3+}$: il est donc $3d^1$



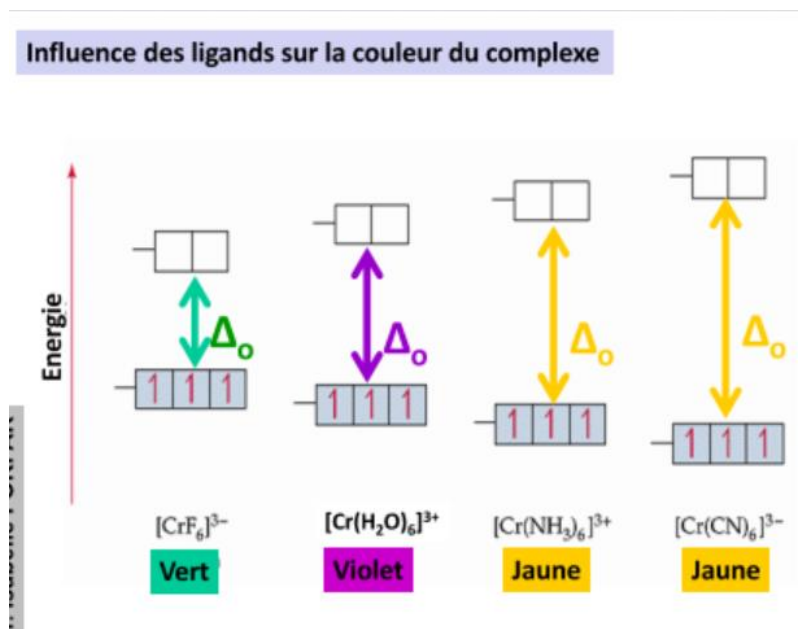
- Il absorbe dans le vert et émet la couleur complémentaire (violet/rouge).

Exemple 2 :

Ici, on a toujours le même ion métallique Cr^{3+} dans des complexes différents car les ligands sont différents.

On a un ligand fluorure à champ faible donc on a un petit Δ_o . Avec H_2O , Δ_o est un peu plus grand, pour NH_3 encore un peu plus et enfin CN , Δ_o est le plus grand.

- On a ainsi des différences de couleurs qui apparaissent en fonction de la nature du ligand.

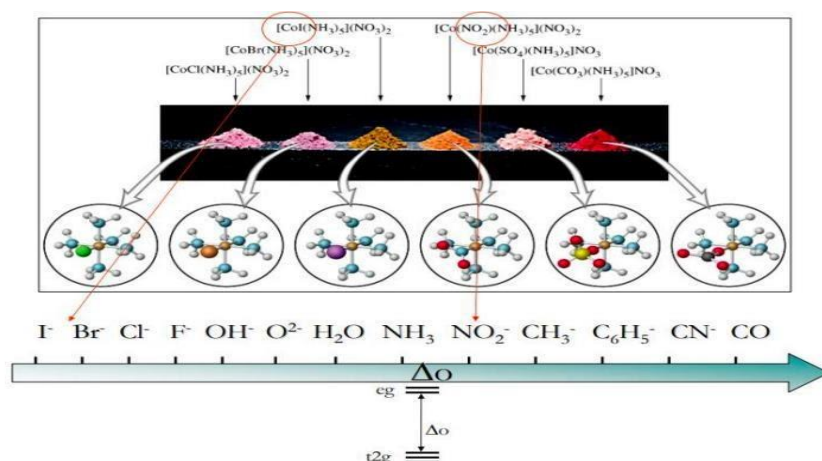


Exemple 3 :

Pour ces complexes on a changé un seul ligand : on a remplacé du Cl^- par du Br^- : on passe de rose clair à rose foncé. On a ensuite mis du I^- pour avoir du marron. Le NO_2^- donne du marron/jaune et ainsi de suite.

- Un seul ligand peut donc modifier la couleur.

Ces substances sont intéressantes car on peut les suivre facilement et les doser sans ajouter autre chose.



▪ Il est montré qu'un complexe incolore est toujours diamagnétique.

/!\ Attention ! Lisez la phrase dans ce sens, et ne dites pas qu'un complexe diamagnétique est incolore : ce qui n'est pas toujours vrai. Mais si vous voyez un complexe incolore, c'est qu'il est diamagnétique. Ça vient des complexes qui ne peuvent pas avoir de transition entre les orbitales t_{2g} et e_g .

Si on a 10 électrons sur les orbitales 3d (comme le zinc), elles sont complètes : on a 6 électrons sur les orbitales t_{2g} et 4 sur les orbitales e_g (*pas d'électron célibataire*). La transition est impossible : le complexe est incolore.

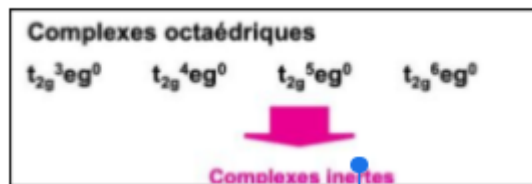
- Un complexe paramagnétique est toujours coloré.
/!\ Mais un complexe coloré n'est pas forcément paramagnétique. Pour un complexe en d^3 , il aura six électrons en bas et trois en haut, avec une place vacante pour accueillir une transition d'un électron en e_g . Il a donc la possibilité de faire une transition et ainsi être coloré.

VII. Complexe inerte / labile

Quand on a un complexe, on peut étudier sa réactivité. Parfois on veut que le complexe soit stable et n'échange pas ses ligands et parfois on veut qu'il les échange.

En fonction de sa capacité à échanger les ligands, on dit que l'on a un **complexe inerte** ou un **complexe labile**.

- On parle de **complexe inerte** lorsqu'il va être **lent** pour échanger un ligand au cours d'une réaction. Cela ne veut pas dire qu'il ne l'échange pas, mais il l'échange tellement lentement que c'est un peu comme s'il ne l'échangeait pas. Si on veut un ligand **stable** il vaut mieux utiliser un ligand inerte.
- Un complexe **labile** échange très **rapidement** son ligand (moins d'une minute). Parfois selon ce que l'on veut faire, par exemple quand on prévoit un médicament qui est sous forme de complexe pour relarguer certains ions, on veut un complexe labile pour que les ions ne mettent pas 15 jours à être relargués.



Définit par rapport à la vitesse relative à laquelle l'ion complexe subit la réaction de substitution de ligand(s)

Complexe inerte : échange **lent** d'un ligand par un autre

Complexe labile : échange **rapide** « » » » » » » moins d'1min

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}_{(\text{aq})} + 6\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{(\text{aq})} + 6\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$ (1)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}_{(\text{aq})} + 6\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}_{(\text{aq})} + 6\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$ (2)

abbeille : O₂, F⁻, AR

Ion d⁷ : 10sec A 25°C K(1) = 10²⁵ K(2) = 10⁵¹

Ion d⁶ : >>1 mois

V ≠ 350 000

Ici, la différence entre les deux complexes est l'ion métallique : on a Co^{2+} et Co^{3+} .

★ Le premier est un ion en d^7 : lorsqu'on mesure la vitesse d'échange de ligand avec l'eau, elle est de l'ordre de quelques secondes.

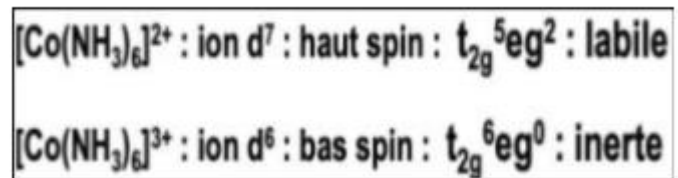
★ Le deuxième est un ion en d^6 : la vitesse d'échange de ligand est supérieure à un mois : il l'échange très difficilement.

Ce temps d'échange différent vient de la **structure** des complexes. Les complexes qui échangent vite leur ligand ont une répartition électronique particulière.

- Les complexes inertes auront au moins 3 électrons dans les orbitales t_{2g} et aucun électron en e_g .

Les complexes inertes échangent difficilement leurs ligands. Si on veut quelque chose de vraiment **stable**, il faudra donc faire des **complexes inertes**.

Dans les autres cas, on aura des complexes **labiles** et plus particulièrement s'ils ont **des électrons placés sur les orbitales e_g** .



Pour expliquer qu'une molécule est plus stable qu'une autre on utilise souvent le phénomène d'inertie ou de labilité.