

---

# ORBITALES MOLÉCULAIRES DE COMPLEXES

---

## Application 6 : Effet Jahn-Teller

Le cuivre ( $Z = 29$ ) fait partie de la première série des métaux de transition. Ces composés sont caractérisés par la présence de niveaux électroniques  $3d$  partiellement peuplés. Dans l'atome libre, les niveaux  $3d$  sont dégénérés. En présence de ligands, dans un environnement de type octaédrique, on assiste à une levée partielle de la dégénérescence des niveaux, dont rend compte la théorie du champ cristallin mise au point dans les années 1930 pour expliquer notamment les propriétés magnétiques de certains solides.

1. Donner les structures électroniques les plus probables de l'atome de cuivre, de l'ion  $\text{Cu}^+$  et de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ .
2. Considérons un ion  $\text{Cu(II)}$  dans un environnement octaédrique régulier (les six ligands sont placés aux sommets d'un octaèdre régulier dont le centre est occupé par l'atome de cuivre). Le diagramme énergétique des électrons  $d$  est représenté ci-dessous.

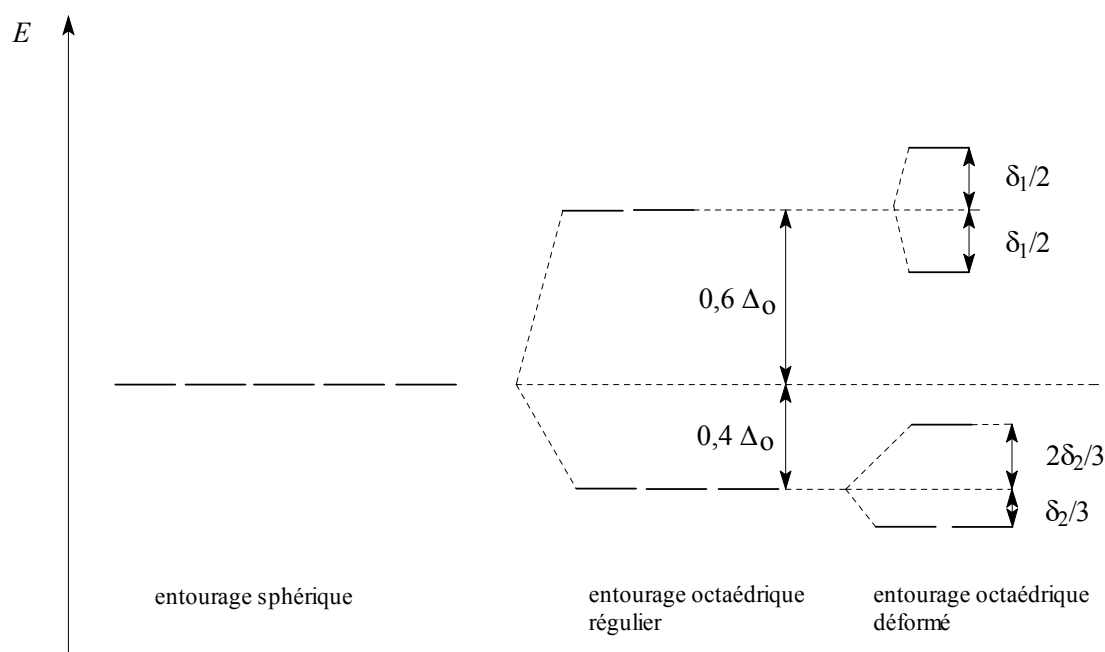


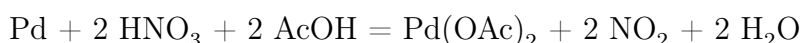
Figure 1

- (a) Comment pouvez-vous, qualitativement, rendre compte de la levée partielle de dégénérescence des niveaux  $3d$  ?
  - (b) Justifier les valeurs relatives de stabilisation et de déstabilisation des niveaux. On appelle  $\Delta_O$  l'écart entre les niveaux énergétiques (voir figure).
  - (c) Sur le diagramme énergétique, représenter le remplissage électronique des niveaux. Le complexe est-il diamagnétique ou paramagnétique ? Justifier la réponse.
3. On appelle  $W$  l'énergie d'appariement des électrons sur un même niveau. Exprimer en fonction de  $\Delta_O$  et de  $W$  la différence d'énergie des électrons  $d$  entre l'état initial (où la dégénérescence n'est pas intervenue) et l'état final (le complexe à symétrie octaédrique).

4. On constate expérimentalement que, pour les complexes octaédriques du cuivre(II), comme le complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  ou le complexe  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_6^{4-}$ , l'octaèdre de coordination est déformé : deux liaisons selon un axe commun s'allongent. Il apparaît alors une levée de dégénérescence supplémentaire, c'est l'effet Jahn-Teller. Le nouveau diagramme énergétique est représenté sur la figure.
- (a) Donner les noms en nomenclature systématique des deux complexes  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  et  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_6^{4-}$ .
- (b) Montrer que la distorsion de l'octaèdre de coordination conduit à une diminution de l'énergie des électrons  $d$ . Que peut-on en déduire ?
5. Les énergies de dédoublement partiel des niveaux  $\delta_1$  et  $\delta_2$  sont toujours inférieures à l'énergie  $W$  d'appariement des électrons. On se place dans le cas où  $W$  est inférieur à  $\Delta_O$ . Pour quel(s) nombre(s) d'électron(s)  $d$  peut-on observer l'effet Jahn-Teller ?

### Application 7 : Vers la « planitude »

La préparation du diacétate de palladium, noté  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , à partir de mousse de palladium métallique, d'acide nitrique et d'acide éthanoïque (noté  $\text{AcOH}$ ) est réalisée selon :



1. A quel bloc de la classification périodique appartient l'élément palladium ?
2. Donner le nombre d'oxydation du palladium métallique.
3. Donner le nombre d'oxydation du palladium dans  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ainsi que sa configuration électronique dans ce composé.
4. Décrire la structure de l'ion éthanoate dans le formalisme de Lewis.
5. En déduire que cet ion peut former deux liaisons équivalentes avec un cation métallique. Comment appelle-t-on un tel ligand ?

L'écriture de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  peut être simplifiée en  $\text{PdL}_4$  où les 4 ligands L sont identiques et portent la même charge négative. La géométrie autour du cation métallique peut donc être soit tétraédrique, soit plan-carré.

L'étude de la géométrie plan-carré peut se ramener à celle d'un octaèdre de type  $\text{PdL}_6$  dans laquelle 2 ligands auraient été éloignés à l'infini selon l'un des axes, sans modification de la charge globale du complexe. On se propose de construire une partie du diagramme orbitalaire de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  en se limitant, en première approximation, à l'analyse du devenir des orbitales  $d$  du cation représentées figure 2. Dans ce modèle, l'interaction entre les orbitales  $d$  du cation et les ligands L dans  $\text{PdL}_6$ , est considérée comme étant de nature purement électrostatique.

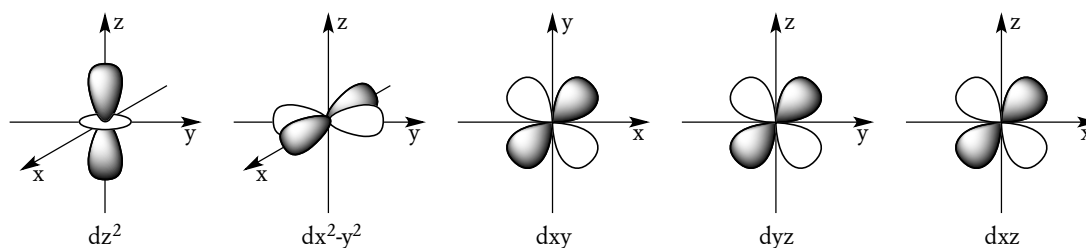


Figure 2 : Représentation des orbitales atomiques  $d$ .

Soit, dans un premier temps, l'ion métallique isolé à l'état gazeux. Les 5 orbitales  $d$  sont donc de même énergie. Dans un deuxième temps, l'approche des ligands est modélisée par un champ électrostatique de symétrie sphérique dans lequel l'ion est plongé. Ainsi, les orbitales  $d$  restent dégénérées, mais leur énergie varie.

6. Représenter sur un axe en énergie l'évolution des orbitales  $d$  en passant de l'ion métallique isolé à l'ion complexé en symétrie sphérique. Justifier votre réponse.

Dans un troisième temps, les ligands sont considérés comme « réels ». Le champ n'est donc plus à symétrie sphérique mais octaédrique. Les 6 ligands, assimilés à de simples sphères, sont positionnés à égale distance du cation (dont le noyau est l'origine O du repère choisi) suivant les trois axes Ox, Oy, Oz, ce qui entraîne une levée de dégénérescence des orbitales  $d$  en deux groupes.

7. Préciser les deux groupes et montrer que l'interaction entre une orbitale de chaque groupe et les 6 ligands diffère selon le groupe considéré.
8. Représenter schématiquement l'évolution énergétique des orbitales entre la symétrie sphérique et la symétrie octaédrique. Positionner clairement chaque groupe par rapport à l'énergie du système en symétrie sphérique, sachant que l'énergie moyenne du système n'est pas modifiée.

Lors du passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré, les ligands situés selon l'axe Oz sont arbitrairement éloignés à l'infini.

9. Analyser qualitativement la levée de dégénérescence subie à l'intérieur de chaque groupe d'orbitales. Cette levée de dégénérescence est supposée inférieure à celle observée lors du passage de la symétrie sphérique à la symétrie octaédrique. Représenter schématiquement le diagramme orbitalaire obtenu pour le cation métallique en géométrie plan-carré.
10. Connaissant la configuration électronique du palladium dans  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , remplir le diagramme orbitalaire précédemment obtenu.
11. Sachant que  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  est diamagnétique, conclure quant à la géométrie tétraédrique ou plan-carré de ce composé. Le diagramme orbitalaire du complexe  $\text{PdL}_4$  de symétrie tétraédrique est fourni figure 3.

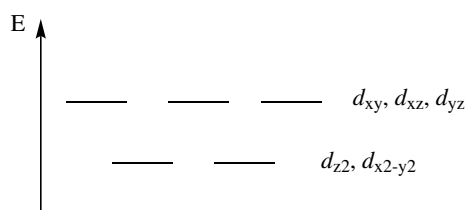


Figure 3 : Levée de dégénérescence des orbitales  $d$  d'un métal en symétrie tétraédrique.

Donnée :  $Z(\text{Pd}) = 46$