

LC.2 Approches ioniques et covalentes de la liaison chimique

Mélanie/

Correcteur :

I Thème –

| Élément imposé – Liaison métal ligand au sein des complexes de coordination

Niveau : L3

Pré-requis :

- Types de liaison (ioniques, covalentes) (L1)
- Chimie orbitale (OA, diagramme d'interaction, sigma, pi, symétrie, méthode des fragments) (L2 et L3)
- Théorie des groupes (notations, éléments de symétrie, tables de caractère) (L3)
- Complexes de coordination (vocabulaire, décompte d'électrons) (L2)

Difficultés :

- Vision dans l'espace
- Théorie des groupes
- Réinvestissement de notions de chimie orbitale, théorie des groupes, complexes

Activités :

- TF : Etudes spectroscopiques de complexes (couleur, longueur de liaison CO avec et sans complexation), application aux complexes tétraédriques
- TP : Synthèse de complexes pour retrouver la série spectrochimique (en groupe)

Biblio :

- Chimie³
- Jean Orbitales de complexes
- Fosset PC
- Atkins, Principes de chimie
- Huheey

Plan proposé

1	Une approche ionique : la théorie du champ cristallin	2
1.1	Hypothèses et principe	2
1.2	Propriétés des complexes	2

1.3	Limites de cette théorie	3
2	Apport de l'approche covalente : théorie du champ de ligand	3
2.1	Vers une prise en compte des orbitales des ligands	3
2.2	Interactions de type π	3
2.3	Compréhension des propriétés	4

Intro pédagogique

Objectif : Comprendre et distinguer les 2 approches (ionique = champ cristallin et covalent = champ de ligand)

Évaluation diagnostic avant de commencer

Leçon

Intro

Complexes colorés de cobalt [Grüber] différents suivant les ligands

1 Une approche ionique : la théorie du champ cristallin

1.1 Hypothèses et principe

On étudie $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, en géométrie octaédrique. Le cobalt +III est d^6

Hypothèses :

- Métal sous forme d'ion métallique
- Ligands = charges négatives ponctuelles
- Considération des interactions électrostatiques seulement

[Schéma niveau d'énergie : ion libre, élévation en énergie en champ sphérique, et levée de dégénérescence] Introduction de Δ_o : paramètre de champ cristallin (avec les orbitales eg élevées de $3/5 \Delta_o$, et celles t2g abaissées de $2/5 \Delta_o$)

[Dessin des orbitales d dans un octaèdre Atkins :] Discussion sur la distinction eg/t2g sur le recouvrement dans une géométrie Oh, avec la forme et les interactions des orbitales

ECSS : Énergie de stabilisation du champ cristallin. $\text{ESCC} = E_{\text{octa}} - E_{\text{sphérique}}$

1.2 Propriétés des complexes

2 configurations sont possibles pour le Cobalt +III : haut champ (bas spin) $(t2g)^6$ et bas champ (haut spin) $(t2g)^4(eg)^2$ [dessin des orbitales remplies]

Pour savoir comment remplir, il faut comparer l'ESCC à l'énergie d'appariement P (les étudiants utiliseront rarement P)

Facteurs influençant Δ_o :

- Nature du ligand : série spectrochimique [diapo]

- Nature du métal : Si on descend dans le tableau avec Rh au lieu de Co, Δ_o augmente (OA plus diffuses)
- DO du métal : si le DO augmente, Δ_o augmente (pour atténuer la charge positive, les ligands se rapprochent)

1.3 Limites de cette théorie

- On observe une destabilisation en énergie par l'approche des ligands mais pas de stabilisation, pourtant les complexes existent
- MnO_4^- d^0 pourtant violet

Ce modèle permet pourtant d'expliquer leurs propriétés magnétiques, de spin, d'enthalpies d'hydratation (ainsi que leurs couleurs)

2 Apport de l'approche covalente : théorie du champ de ligand

2.1 Vers une prise en compte des orbitales des ligands

On construit les OM des ligands en géométrie Oh par la méthode des fragments L4 + L2 [Construction Fosset PC] en ne considérant que les orbitales σ .

[Dessin du diagramme orbitalaire global entre les orbitales d, s et p du métal et les 6 orbitales des ligand en Oh, en faisant des interactions entre les orbitales de même étiquette de symétrie]. On retrouve Δ_o . Il y a partage d'électrons par liaison covalente.

Mais pour certains ligands, il faut prendre en compte les effets des orbitales (recouvrements) π

2.2 Interactions de type π

Exemple du ligand Cl^- , avec ses 2 électrons de valence s et 6 électrons de valence p : dans le complexe, 2 OA contribuent au système π , ce qui fait 12 orbitales de type π au total : on rajoute les orbitales π au dessus de celles des ligands σ (4 étiquettes de symétrie de dégénérescence 3 chacune). On retrouve notamment l'étiquette T2g qui va selon les cas stabiliser ou destabiliser les orbitales non liantes t2g du métal

[Afficher diagramme complet " π donneur" de Martin]. Le ligand Cl^- donne des électrons au métal par recouvrement π

Mais dans le cas du CO (comme on peut le réaliser avec une structure de Lewis) on aura un caractère π accepteur" [Afficher diagramme complet " π accepteur" de Martin]. Le ligand reçoit des électrons du métal

On peut donc rationaliser la série spectrochimique (qui est à la base expérimentale) : π donneur < σ donneur < π accepteur

2.3 Compréhension des propriétés

π donneur (**Champ faible**) < σ donneur < π accepteur (**Champ fort**)

On a donc affaire à 2 cas limites : totalement ionique ou totalement covalent. Pour statuer, on s'intéresse à l'effet néphélauxétique (extension du nuage) : [tableau de coefficient Huheey]. Des coefficients élevés traduisent des orbitales étendues, donc un caractère covalent (I^- par exemple), tandis qu'un coeff bas indique des orbitales moins étendues et donc un caractère ionique.

Conclusion

Champ cristallin = comportement simple

En TD on appliquera la géométrie T_d , et on verra que la longueur de la liaison C-O n'est pas pareille si le carbonyle est libre ou dans un complexe

Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>Différence entre théorie des groupes et méthodes des fragments ?</i>	fragments plus simples, mais T_d infaillible (mais plus calculatoire)
<i>Allure du diagramme orbitalaire NaCl ?</i>	On croirait qu'il n'y a pas de liaisons covalentes en regardant uniquement les orbitales frontières
<i>D'où vient la couleur des complexes ?</i>	Transitions électroniques entre les termes spectro (représentent des microétats du système)
<i>MnO_4^- violet ?</i>	Transition transfert de charge $L \rightarrow M$
<i>$Pd(PPh_3)_3$ rouge ? malgré d^{10}</i>	Transition transfert de charge $M \rightarrow L$
<i>Pourquoi destabilisation du champ cristallin si rapprochement charge + et charge - ?</i>	Répulsion électronique entre les électrons des orbitales du métal et du ligand
<i>Info principale du champ cristallin ?</i>	Symétrie
<i>P pour étudiants ?</i>	Uniquement qualitativement
<i>Comment déterminer pi donneur ou pi accepteur ?</i>	Faire du Lewis
<i>Caractère ionique</i>	Moment dipolaire et longueur de liaison

L. Titre

<i>Caractère covalent</i>	Densité électronique
<i>Le plus ionique</i>	Chlorure de césium
<i>Modèle de charge de Mulliken</i>	Rudimentaire mais permet de savoir si les électrons sont localisés ou pas

Debrief

Attention champ cristallin modèle faux
Construire le modèle avec l'intérêt du champ de ligands
TP TD bien fait
Revenir sur la couleur, mais bon fil conducteur
Dessiner des orbitales au tableau : gros diagramme = coeur de la leçon
Faire un exemple fil rouge, et remplir les électrons dans les orbitales
On peut éliminer les interactions pi que l'on verra en TD (ouverture)
Effet Nephelauxétique attention