

# LC 2 : Approche ionique et covalente de la liaison chimique

Leçon par Mélanie

**Élément imposé :** Liaison métal-ligand ou sur des complexes coordination

**Niveau :** L3 car recul sur des notions complexes

**Prérequis :**

- Types de liaisons (ioniques, covalentes) L1
- Chimie orbitale (OA, diagrammes d'interaction, interactions  $\sigma\pi$ , symétries, méthode des fragments) L2, L3
- théorie des groupes (notations, éléments de symétrie, tables de caractères) L3
- Complexes de coordination (vocabulaire, décompte d'électrons) L2

**Difficultés :**

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

**Séquence pédagogique**

- TP : synthèse de complexes pour retrouver une partie de la série spectrochimique
- TD : étude spectroscopiques de complexes (couleurs, longueur de la CO) application aux complexes tétraédriques

**Objectifs :**

- Comprendre et distinguer les 2 approches

Biblio : Chimie<sup>3</sup>, Y Jean Orbitales de complexes, Fosset PC, Atkins principes, Huheey

## Contents

<b>1 Une approche ionique - La théorie du champ cristallin</b>	<b>2</b>
1.1 Hypothèses et principe . . . . .	2
1.2 Propriétés des complexes . . . . .	2
1.3 Limites de cette théorie . . . . .	2
<b>2 Apport de l'approche covalente, théorie du champ des ligands</b>	<b>2</b>
2.1 Vers une prise en compte des orbitales des ligands . . . . .	2
2.2 Interactions de type $\pi$ . . . . .	3
2.3 Compréhension des propriétés . . . . .	3

## Introduction

Nous allons parler de complexes de coordination et de composés colorés : *diapo complexes de Cobalt*. à quoi sont dues les couleurs dans la chimie inorganique ? Pas de transitions  $\pi - \pi^*$ .

On va pouvoir se placer dans deux modèles :

# 1 Une approche ionique - La théorie du champ cristallin

## 1.1 Hypothèses et principe

Intéressons-nous à un complexe : le hexaaquacobalt (III) donc le Cobalt est en  $d_6$ .  
Pour décrire les liaisons au sein de ce complexe, posons des hypothèses :

- Le métal est sous forme d'ion métallique
- Les ligands sont des charges négatives ponctuelles
- Les interactions sont électrostatiques seulement

Dessignons les orbitales de l'ion libre, si on l'entoure par les ligands on le destabilise. On précise ensuite cette destabilisation en champ octaédrique :  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  sont destabilisées, on a alors levée de dégénérescence des orbitales et  $\Delta_o$  le paramètre de champ cristallin.

Si je remplis, on a stabilisé les électrons par rapport à l'ion libre.

On peut alors définir l'ECSS : **énergie de stabilisation en champ cristallin** :

$$E_{SCC} = E_{octa} - E_{spherique}$$

## 1.2 Propriétés des complexes

Mais si on remplit les orbitales différemment, on a une énergie de stabilisation en champ cristallin. On compare alors le paramètre du champ cristallin à l'énergie d'appariement P.

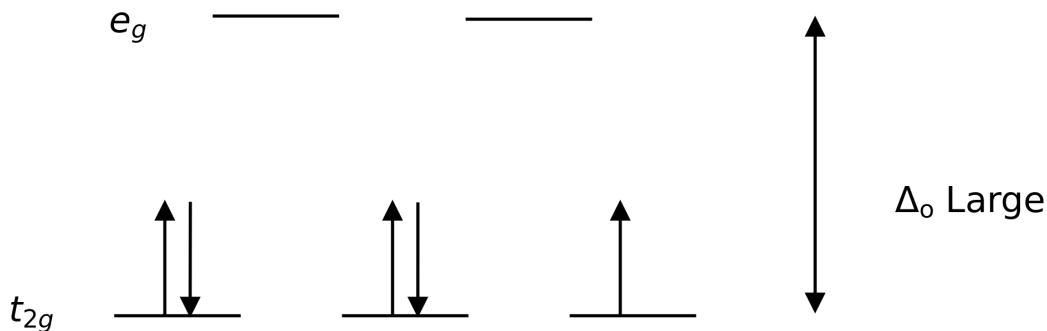


Figure 1: différents remplissages en  $d^5$  (wiki)

### Facteurs influençant $\Delta_o$

- Nature du ligand : selon la série spectrochimique
- Nature du métal
- d.o. du métal

## 1.3 Limites de cette théorie

Si on compare l'ion libre à l'ion en champ sphérique : il est **destabilisé**.

Si on prend l'ion permanganate, il est en  $d^0$  : pas d'électrons donc pas de transitions donc pas de couleur : pb.  
On a donc oublié de prendre quelque chose en compte.

# 2 Apport de l'approche covalente, théorie du champ des ligands

## 2.1 Vers une prise en compte des orbitales des ligands

On symbolise les orbitales par des s pour modéliser des interactions  $\sigma$  et on construit les OM du fragment des ligands à partir du fragment  $L_4$  et du fragment  $L_2$ .

On peut ensuite leur associer des étiquettes de symétrie grâce à la table de caractère. On a donc des  $a_{1g}$ ,  $T_{2u}$ ,  $e_g$ .

Les OA du métal sont retrouvées simplement dans la table : les (n-1)d sont  $e_g$  et  $t_{2g}$ , la ns est  $a_{1g}$  et les np sont  $t_{1u}$

On fait alors interagir nos orbitales et on retrouve le bloc d.

On retrouve ici que le bloc ne dépend plus que du métal mais du ligand également.

Si on prend le ligand chloro, on a des orbitales p qui interviennent : elles interagissent avec les orbitales du métal.

## 2.2 Interactions de type $\pi$

Donc 2 OA contribuent au système  $\pi$  par ligand  $\text{Cl}^-$ . On a alors 12 orbitales de type  $\pi$ . On utilise la table de caractère et on montre que parmi les p, on en a 4  $t_{1u}$ , 4

*diapo diagramme d'interaction total*. On voit alors qu'en  $\pi$  donneur, on réduit le paramètre de champ cristallin.

Si on prend CO, les pi sont vides donc on prend en compte l'OM antiliante : le paramètre de champ cristallin est augmenté.

Dans ce cas, on vient peupler des OM du ligand vide : on a un ligand  $\pi$  **accepteur**

## 2.3 Compréhension des propriétés

On peut alors rationaliser la série spectrochimique :

$$\pi - \text{donneur} < \sigma - \text{donneur} < \pi \text{ accepteur}$$

On a alors étudié deux cas limites, mais en général on fait un mélange entre les deux qu'on peut quantifier par l'**effet néphélauxétique** : extension du nuage : plus le coefficient du ligand est élevé, plus les OM sont étendues donc plus le recouvrement est grand. plus le comportement est covalent

## Conclusion

On a alors vu deux modèles principaux pour décrire les liaisons des complexes : TCC simple à utiliser mais pas suffisante pour certains comportements, on verra en TD l'application à la géométrie tétraédrique. En TP on retrouvera des morceaux de la série spectrochimique.

## Questions

- Prérequis : théorie des groupes, méthode des fragments ? Exclusifs ? Pour comprendre et visualiser, on a la méthode des fragments mais pour des systèmes plus compliqués, théorie des groupes (vue en maths en L1 mais en chimie en L3)
- Vision dans l'espace ?
- Deux modèles : prise en compte des interactions ioniques dans le modèle covalent ? Oui car on peut calculer les densités de charges. Diagramme d'OM dans NaCl ?
- TP : comment organiser, tous les groupes sur le même ? Un complexe par groupe, les données sont mises en commun
- TD : expliquer les couleurs dans les complexes ? TCML, TCLM
- Etat spectroscopique ?
- Pourquoi on déstabilise entre l'ion libre et l'ion en champ sphérique ? déstabilisation entre les OM qui contiennent les électrons
- Problème de OM du atkins ? Orange et rouge donc ne passe pas à la photo.
- Qu'est-ce qu'on explique avec TCC ? Couleur, magnétisme, symétrie

- Pi accepteur, pi donneur avec un modèle simple ? donation rétrodonation en Lewis
- Série spectrochimique : expérience classique ? Fixer un métal
- Liaison métal-ligand : quelle nature ? Idée du caractère ionique ?
- Comment on calcule les paramètres de l'effet néphélauxétique ?

Construire les formes d'orbitales (titane 3 donc un seul électron)