

# LC 8 : MÉTHODE D'ANALYSE TRANSITOIRE

## Introduction Pédagogique

### Bibliographie

1. Atkins
2. Cours de Martin Verot

### Niveau : L3

### Prérequis :

1. Configuration électronique : [secondaire]
2. Interaction électrostatique [L1]
3. Complexe métallique : [L1]
4. Liaisons ioniques, liaisons covalentes [L1]
5. Acide et bases de Lewis
6. Diagramme d'orbitale moléculaire : méthode des fragments [L2]

### Objectifs :

1. Comprendre comment modéliser la liaison métal-ligand
2. Savoir utiliser le modèle pour prédire certaines propriétés des complexes
3. Comprendre les limites des modèles utilisés

### Difficultés :

- 1.

### TD :

1. Analyse documentaire : propriété magnétique des complexes de métaux de transitions
2. Construction de diagramme de complexe
3. Influence de la géométrie du complexe

### TP :

1. Série spectroscopique d'un complexe de Cobalt

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Modèle du champ cristallin</b>	<b>2</b>
2.1	Hypothèse . . . . .	2
2.2	Éclatement du champ cristallin . . . . .	2
2.3	Limites de modèle . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Modèle du champs de ligand</b>	<b>4</b>
3.1	Interaction $\sigma$ . . . . .	4
3.2	Interaction $\pi$ . . . . .	4
3.3	Conclusion : série spectroscopique . . . . .	4
3.4	Au delà du modèle . . . . .	4

## 1 Introduction

*Trouver des ordres de grandeurs d'énergie de liaison dans les complexes de métaux de transition : essayer de la comparer avec les liaisons ioniques et covalentes*

Complexe de métaux de transition : association d'un acide de Lewis, le métal et d'une base de Lewis, le ligand qui présentent une multitude de propriétés différentes. Optique : projeter différentes poudres de complexes de couleur différentes ou magnétique

Comment modéliser la liaison au sein d'un complexe de métaux de transitions ?

## 2 Modèle du champ cristallin

*aller plutôt rapidement sur cette partie, se concentrer sur le modèle du champ de ligand*

### 2.1 Hypothèse

1. Les ligands sont considérés comme des charges ponctuelles négatives
2. La liaison métal-ligand est purement ionique
3. On ne considère que les orbitales d du métal

### 2.2 Éclatement du champ cristallin

Dans ces hypothèses, on construit l'interaction métal ligand en considérant l'effet des charges négatives des ligands sur les orbitales d du métal :

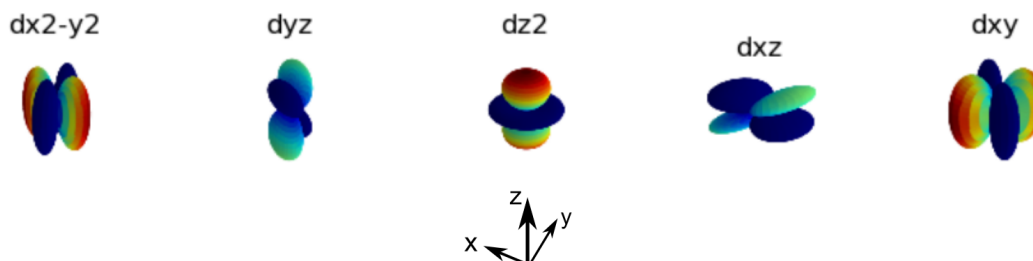


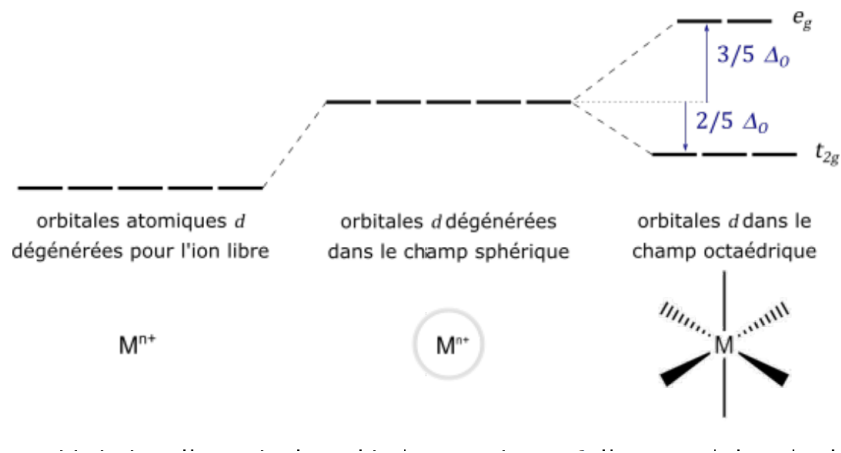
FIGURE 1 – Représentations des orbitales d simulées avec python

#### Exemple : $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$

- Dans un premier temps, on considère que les ligands sont un champs sphérique de charge négatives : tous les électrons d interagissent de la même manière, indifféremment de leur orbitale. La proximité de charges négatives **déstabilisent** uniformément les orbitales d.
- On prend ensuite en compte la directionnalité des liaisons au sein des complexes de transitions. Ainsi les orbitales qui pointent vers les ligands, la  $d_{z^2}$  et la  $d_{x^2-y^2}$  réalisent une interaction électrostatique plus déstabilisante : elles **montent en énergie**. En revanche, les orbitales ne pointant pas vers les ligands subissent une interaction déstabilisante moins importante : elles **diminuent en énergie**

Ainsi, on lève la dégénérescence des orbitales d en 2 groupes. On note les 3 orbitales d'énergie la plus basse  $t_{2g}$  et les 2 orbitales d'énergie plus haute  $e_g$ . On parle d'**éclatement**

du **champ cristallin** caractérisé par la différence d'énergie entre les 2 groupes d'orbitales notée  $\Delta_o$



**Remplissage électronique :** 2 choix possibles : haut spin et bas spin. Résulte de la compétition entre la stabilisation du champs cristallin et l'énergie d'appariement due au fait de mettre 2 charges négatives dans la même orbitales

C'est cette configuration qui est responsable des propriétés optiques et magnétiques des complexes.

## 2.3 Limites de modèle

L'éclatement du champs cristallin permet de justifier certaines propriétés optiques ou magnétiques des complexes, comme on le verra en TD. Le modèle du champs cristallin a cependant quelques limites :

1. Dans ce modèle, former un complexe ne serait pas favorable par rapport à l'ion libre : les complexes ne devraient pas exister
2. On ne prend pas en compte l'influence des ligands. Exemple : prendre 2 complexes de même centre métallique mais de couleurs différentes.

## 3 Modèle du champs de ligand

On prend en compte l'effet des orbitales des ligands en construisant les diagrammes d'orbitales moléculaires.

### 3.1 Interaction $\sigma$

1. Construire le diagramme d'orbitale moléculaire de  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  en détaillant l'effet stabilisant sur les orbitales s et p du métal
2. Projeter les orbitales frontières de l'eau : cf orbimol

Ainsi, on résout déjà un premier problème de la théorie du champs cristallin : c'est la stabilisation des orbitales s et p qui permet de former des complexes stables

### 3.2 Interaction $\pi$

#### 3.2.1 ligand $\pi$ donneur

1. Tracer à la main le diagramme d'orbitale  $\text{CoCl}_6^{3-}$ , uniquement le bloc d, en projetant les orbitales du chlore
2. Discuter l'effet des ligands sur le paramètre de champs cristallin
3. Favorise les complexes haut spin

#### 3.2.2 ligand $\pi$ accepteur

1. Tracer à la main le diagramme d'orbitale  $\text{Co}(\text{CO})_6^{3+}$ , uniquement le bloc d en projetant les orbitales du monoxyde de carbone
2. Discuter l'effet des ligands sur le paramètre de champs cristallin
3. Favorise les complexes bas spins

### 3.3 Conclusion : série spectroscopique

Classification des ligands en fonction du paramètre du champs cristallin correspondant.

### 3.4 Au delà du modèle

On ne prend pas en compte la répulsion électronique : paramètre de Racah et série néphélauxétique.