
QUESTIONS/RÉPONSES MQ 03

Que retenir du paragraphe « Règle des 18 électrons » ?

Le paragraphe du cours ne fait pas partie des connaissances exigibles strictes, il permet d'établir un lien avec l'activité catalytique des complexes abordée en MQ 04. Si ce n'est pas clair, passez !

Faut-il apprendre par coeur les diagrammes d'OM ?

Les énoncés de concours ne demanderont normalement pas de construire un diagramme d'OM de complexes, mais plutôt d'interpréter un diagramme fourni. Il n'est donc pas nécessaire de retenir la position énergétique précise des orbitales.

Que retenir sur les effets π ?

Pour les effets π , l'idée principale à retenir est : la prise en compte des effets π (donneur ou accepteur) modifie la valeur du paramètre de champ octaédrique Δ_O . La mesure de ce paramètre (par spectroscopie UV-Visible) permet donc de "quantifier" l'effet π des ligands.

Est-ce que l'allure du bloc d sera toujours celle du cours ?

L'allure du bloc d est toujours la même (2 niveaux d'énergie, 3 OM au niveau inférieur, 2 OM au niveau supérieur), tant que l'on raisonne sur un complexe octaédrique régulier.

Pourquoi dans certains cas parle-t-on de axial/latéral, et parfois de σ/π ?

(Question 2 de l'application 1 du TD)

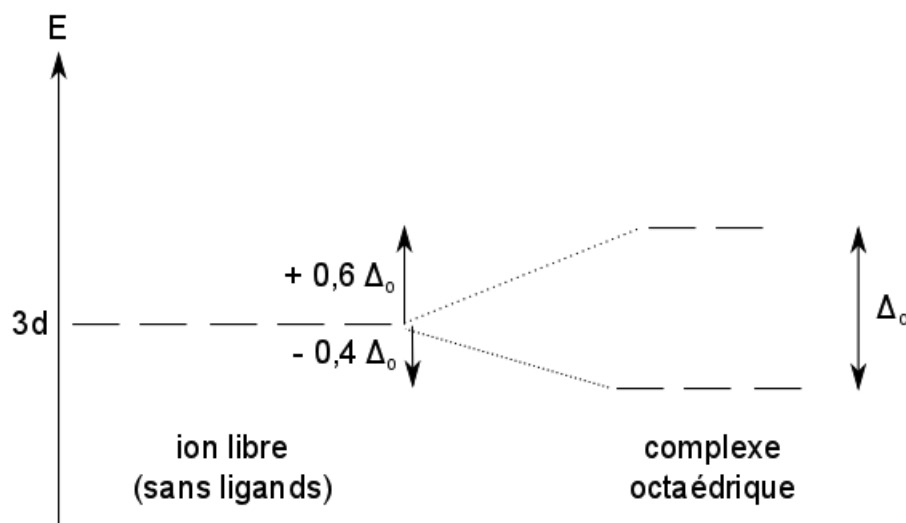
"Recouvrement axial" peut être considéré comme équivalent à "interaction de type σ " (ou abusivement "orbitale σ "); "recouvrement latéral" peut être considéré comme équivalent à "interaction de type π " (ou abusivement "orbitale π ").

Serait-il possible de détailler le raisonnement pour la question 5 de l'application 1 du TD ?

L'énoncé demandait implicitement de comparer 2 situations :

- l'ion libre (= sans ligands), les 5 orbitales d sont dégénérées,
- le complexe octaédrique, le bloc d est constitué de 2 niveaux d'énergie distincts.

Les orbitales d de l'ion libre sont choisies arbitrairement comme référence d'énergie par l'énoncé, qui place alors le niveau inférieur du bloc d du complexe à l'énergie $-0,4\Delta_O$. Le niveau supérieur a alors pour énergie $0,6\Delta_O$ (car $0,6\Delta_O - (-0,4\Delta_O) = \Delta_O$).



En effet, la levée de dégénérescence ne s'effectue pas symétriquement par rapport à l'ion libre (ce n'est pas $0,5\Delta_0$), on a une sorte de relation barycentrique.

Dans le complexe étudié 5 électrons occupent ces orbitales. En passant de l'ion libre au complexe on gagne donc $5 \times 0,4\Delta_o$, mais on forme deux paires donc on perd $2P$, d'où $E_s = 5 \times 0,4\Delta_o - 2P = 2(\Delta_o - P)$.

On retrouve un critère analogue à la comparaison Haut Spin / Bas Spin abordée en cours, mais cette fois-ci pour comparer ion libre et complexe du point de vue des électrons d.

Dans quels cas doit-on effectuer une analyse de recouvrement ?

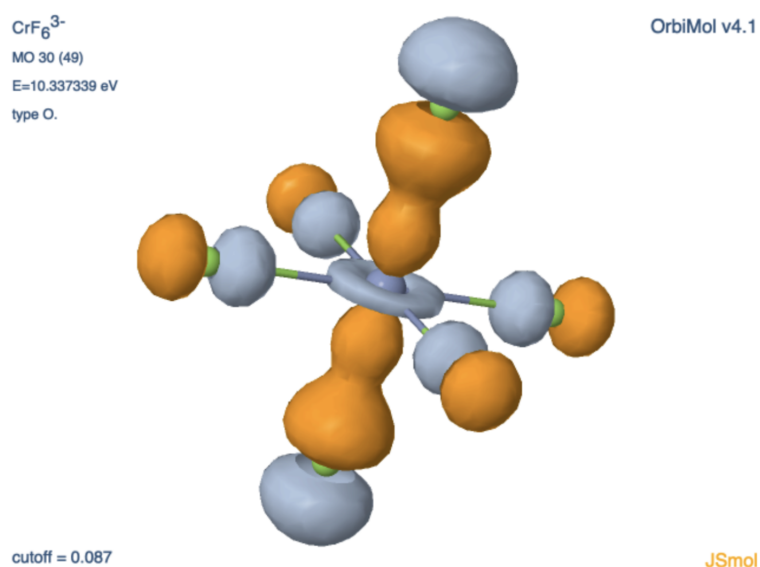
Plusieurs corrections font apparaître une analyse de recouvrement, même si elle n'est pas explicitement demandée par l'énoncé. $\Rightarrow$ Elle sert d'élément de justification, le recouvrement est une notion centrale pour expliquer les différents diagrammes d'OM vus en cours.

Pourquoi semble-t-il y avoir une règle particulière de remplissage pour les complexes ?

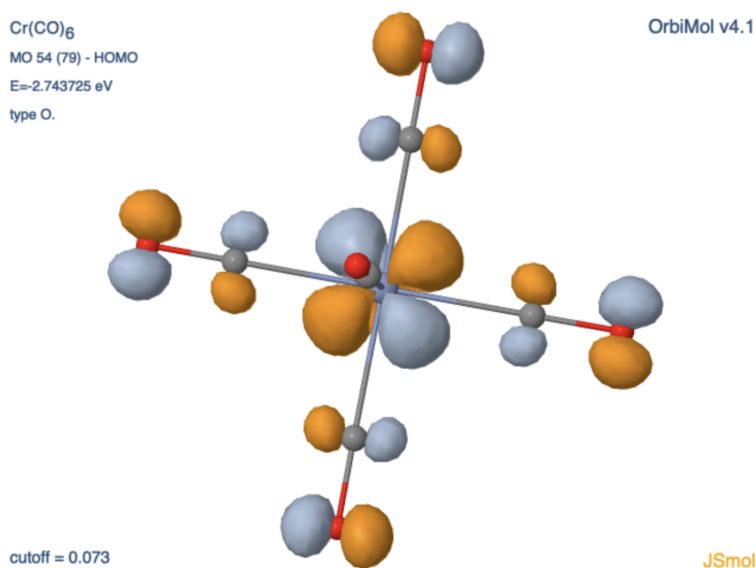
On applique la règle générale de minimisation de l'énergie électronique. En première approximation il s'agit de la somme des énergies des électrons, on retrouve alors la situation type règle de Klechkowski. Mais pour le bloc d des complexes l'écart énergétique entre les deux niveaux est faible, ce qui oblige à affiner le raisonnement : le coût énergétique associé à la création d'une paire est du même ordre de grandeur que l'écart entre les deux niveaux. C'est ceci qui est à l'origine des deux possibilités : haut spin / bas spin ou champ faible / champ fort. Pour savoir quelle est la configuration réellement adoptée il faut une indication de l'énoncé (tables dans l'application 1, ou information sur le spectre comme dans l'application 5, ou information sur le magnétisme).

Comment reconnait-on le phénomène de donation ? De rétrodonation ?

La « donation » est le fait qu'une partie de la densité électronique initialement présente sur le(s) ligand(s) serve à former une liaison métal-ligand(s). Ce transfert du ligand vers le métal est visible par le fait que des orbitales principalement développées sur les ligands, mais présentant une contribution liante non nulle sur l'ion métallique (cf figure Orbimol, combinaison liante du fragment 3 sur les ligands et de d_{22} sur le métal, soit l'OM (f) $1e_g$ de la page 8 du document de cours), sont peuplées.



Pour la « rétrodonation » c'est le transfert inverse, du métal vers le ligand, par une OM liante peuplée, principalement développée sur l'ion métallique. Cf le niveau $1t_{2g}$ du diagramme à ligand π -accepteurs (figure 16 du cours).



Pourquoi s'intéresse-t-on parfois aux interactions métal - 1 ligand et parfois aux interactions métal - 6 ligands ?

L'interaction métal - 1 ligand présente l'avantage d'être facile à étudier, et de donner les outils pour comprendre l'interaction métal - ligand (recouvrement nul ou non, ...). Toutefois pour étudier un complexe octaédrique c'est bien l'interaction métal - 6 ligands qu'il faut considérer. L'analyse de recouvrement global s'effectue avec le fragment « 6 ligands » entier, mais la compréhension des phénomènes se ramène souvent au zoom sur l'interaction entre le métal et chaque ligand (souvent « la même répétée plusieurs fois »).