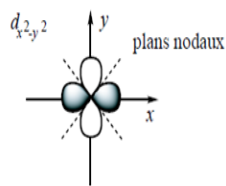
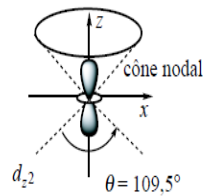


La théorie du champ cristallin

Chapitre I



ou

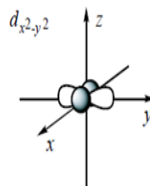


Table des matières

Objectifs	5
Avant-propos	7
A. Auteur:	7
B. Description du cours	7
C. Pré-requis	7
D. Pré-test	7
Introduction	9
Chapitre I	11
I. Rappels bibliographiques sur la chimie de coordination	11
I.1. Complexes de coordination	11
I.2. Le ligand	11
I.3. Classification des ligands (L et X)	12
I.4. Décompte des électrons, règle des dix-huit électrons	12
I.5. La forme des orbitale d	13
Exercice QCM	15
Solution d'exercice	23
references	25



OBJECTIFS



Objectis

Ce cours résume les grandes notions développées dans le cadre du champ cristallin. Les objectifs de ce cours sont :

- Connaître les principes et les fonctions du champ cristallin appliqués à la chimie.
- Savoir calculer le compte électronique des complexes.
- Déterminer les complexes qui ont un champ fort
- Déterminer les complexes qui ont un champ faible
- Savoir analyser et déterminer les complexes paramagnétique et diamagnétique

Avant propos



A. Auteur

Mlle : LEMMOUCHI Meriem
email : Lem_meriem1@yahoo.fr
Grade : MAB@Université de M'sila
Faculté des sciences de la technologie,
Département de sciences techniques (ST).
Version du cours :1.0 2017-2018

B. Description du cours

Ce cours du champ cristallin est destiné aux étudiants de 3^{ème} année d'enseignement supérieur de spécialité chimie physique. Le premier chapitre introduit les notions fondamentales et les premières définitions utilisées dans le cadre du champ cristallin. Le deuxième chapitre analyse le champ cristallin octaédrique et leurs différentes propriétés. Le troisième chapitre présente les autres différentes formes du champ cristallin.

C. Pré-requis

Pour pouvoir tirer le maximum de ce cours il faut connaître :
Les notions de base relatives aux chimie théorique.
Au moins maîtriser les outils informatiques car les travaux pratique de la chimie théorique se base sur des logiciels informatiques.

D. Pré-test

1. Que veut dire un complexe ?
2. Que veut dire un ligand ?



3. Que veut dire les métaux de transition ?
- 4- Quels sont les formes des orbitales d ?

INTRODUCTION



Introduction

L'hypothèse du champ cristallin a été avancée vers 1930 par plusieurs physiciens [1-3]^[1-3] afin d'expliquer les propriétés magnétiques des ions du groupe du fer.

L'hypothèse du champ cristallin consiste à remplacer l'environnement d'un ion dans un cristal par un potentiel électrostatique, possédant bien entendu la même symétrie que l'environnement de l'ion. Nous verrons quelles sont les conséquences de cette hypothèse (ainsi que ses limitations) ; il nous faut auparavant discuter l'origine du magnétisme pour les ions libres, c'est-à-dire sans champ cristallin.

Les ions magnétiques peuvent se caractériser par l'existence d'un moment angulaire, soit orbital L , soit de spin S , dans leur état fondamental. A. ces moments angulaires sont associés des moments magnétiques. En l'absence d'un champ magnétique extérieur les sous-niveaux correspondant aux différentes orientations possibles de L ou S sont dégénérés. Le cas le plus intéressant où l'on rencontre cette situation est celui des ions possédant des couches internes incomplètes : les couches d (groupe du fer, du palladium et du platine) ou couches f (terres rares et uranides). Il existe une très grande différence entre la dégénérescence liée au moment angulaire orbital L et celle due au moment de spin S provenant de ce que les forces qui agissent sur les électrons sont d'origine électrostatique donne en première approximation, n'agissent pas sur le spin mais au contraire modifient les propriétés orbitales. En particulier le champ cristallin lève en général une partie des dégénérescences orbitales. Van Vleck [4]^[4] a démontré un très important théorème qui dit que : si l'état fondamental n'a pas de dégénérescence orbitale, la valeur moyenne du vecteur moment angulaire orbital est nulle dans cet état. Seule demeurera la dégénérescence liée au spin, ceci explique le comportement magnétique des ions du groupe du fer, les moments magnétiques observés pouvant se calculer en négligeant complètement le magnétisme orbital. L'effet du champ cristallin en levant les dégénérescences orbitales est donc de supprimer (ou modifier) la partie du magnétisme provenant de l'orbite. On dit que le moment orbital est bloqué. Ces notions sont pour le moment assez imprécises, en particulier nous n'avons aucune idée sur la grandeur du champ cristallin nécessaire pour produire le blocage du moment orbital. Pour préciser ce point il nous faut revenir rapidement sur la structure des niveaux de l'ion libre.

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques sur la chimie de coordination

IV

I.1. Complexes de coordination

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou plusieurs atomes métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands. Cette entité peut être électriquement neutre ou chargée positivement ou négativement ; donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination [Ref](#) [Ref](#) [Ref](#)

I.2. Le ligand

Un ligand est un atome, ion ou une molécule associée à l'atome central dans un complexe. Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome tels que les halogénures, des molécules neutres comme l'eau et l'ammoniac ou des molécules complexes neutres ou chargées (organiques ou inorganiques) et sont généralement des donneurs d'électrons, donc des bases. On appelle un ligand unidenté, un ligand fixé en un seul point à l'ion métallique. Les molécules ou les ions possédant deux ou plusieurs atomes donneurs sont susceptibles de former deux, trois, quatre liaisons de coordination ; de tels ligands sont alors bidentés, tridentés, tétradentés et plus généralement multidentés [Ref02](#)

I.3. Classification des ligands (L et X)

La distinction principale est reliée au nombre d'électrons apportés par le ligand dans la sphère de coordination du métal : s'il apporte une paire d'électrons, ce sera un ligand de type L, s'il apporte un seul électron, un ligand de type X. Toutefois, certains ligands peuvent apporter plus de deux électrons au métal. La notation précédente, introduite par M. L. H. Green, se généralise et on parle alors de ligands L, Xx. D'une façon plus générale, les ligands peuvent s'écrire sous la forme $L^l X^x$ lorsqu'ils mettent en jeu, pour leur coordination avec le métal, « l » paires d'électrons et « x » électrons célibataires.

I.4. Décompte des électrons, règle des dix-huit électrons

La nature des ligands étant établie, la seconde étape de cette analyse de la structure électronique des complexes des métaux de transition consiste à compter le nombre d'électrons autour du métal puis à les répartir de façon formelle entre le centre métallique et les ligands. Dans ce qui suit, nous considérerons les complexes $[ML^l X^x]^q$, dans lesquels le métal M est lié à « l » ligands L et « x » ligands X et dont la charge est égale à q.

Chaque ligand L apporte deux électrons dans l'environnement du métal, chaque ligand X un électron. Le nombre total d'électrons apportés par les ligands est donc égal à $2l+x$. En ce qui concerne le métal de transition, seuls les électrons de valence sont pris en compte, l'hypothèse sous-jacente étant que les électrons de cœur jouent un rôle négligeable dans la formation des liaisons. C'est une approximation tout à fait identique à celle sur laquelle repose la théorie de Lewis. D'autre part, nous ne considérerons par la suite que les éléments de transition correspondant au remplissage progressif des sous-couches 3d, 4d et 5d (métaux de transition du bloc d)

La configuration électronique de valence de ces éléments est du type $nd^a(n+1)s^b$, n étant respectivement égal à 3, 4 et 5 pour les première, deuxième et troisième séries de transition. Le nombre d'électrons apporté par le métal, m, est donc égal à $a + b$.

Compte tenu de la charge globale q du complexe, le nombre total d'électrons, N_t , est égal à :

$$N_t = m + 2l + x - q$$

Sachant que :

N_t : le nombre total d'électrons du complexe

m : le nombre d'électrons de la couche de valence du métal de transition.

l : le nombre des ligands de type L

x : le nombre des ligands de type X

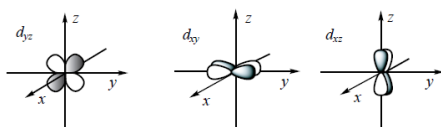
q : la charge du complexe.

Quelques exemples d'application sont donnés ci-dessous :

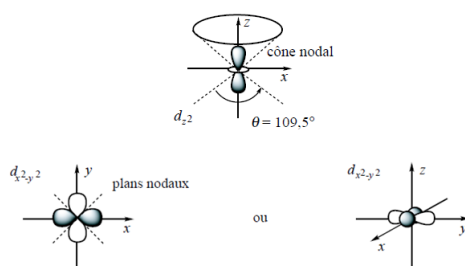
Complexe	m	21	x	q	N_e
[Fe(CO) ₅]	8	10	0	0	18
[Ir(CO)(Cl)(PPh ₃) ₂]	9	6	1	0	16
[Mn(CO) ₆] ⁺	7	12	0	+1	18
[Ni(CN) ₅] ³⁻	10	0	5	-3	18
[Zn(Cl) ₄] ²⁻	12	0	4	-2	18
[V(Cl) ₄]	5	0	4	0	9
[Cr(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)]	6	12	0	0	18
[Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂]	8	8	2	0	18
[Cu(η ⁵ -C ₅ H ₅)(PMe ₃)]	11	6	1	0	18
[Zr(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ (CH ₃) ⁺	4	8	3	+1	14
[Ti(PR ₃) ₂ (Cl) ₃ (CH ₃)]	4	4	4	0	12
[W(PR ₃) ₂ (CO) ₃ (η ² -H ₂)]	6	12	0	0	18
[Ir(PR ₃) ₂ (Cl)(H) ₂]	9	4	3	0	16
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	10	12	0	+2	20

I.5. La forme des orbitales d

Les trois orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , ont la même symétrie et les lobes centrés sur les bissectrices des axes :



Les lobes des orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} sont centrés sur les axes :





Exercice : complexe de coordination



V

[Solution n°1 p 23]

Les complexes de coordination sont constitués par l'association entre:

- un métal de transition occupant une position centrale, entouré de ligands, ions (Cl^- , CN^- , OH^- , ...) ou groupes d'atomes possédant des paires libres d'électrons.

- un ion occupant une position centrale, entouré de ligands, ou groupes d'atomes possédant des paires libres d'électrons.

- un ligand occupant une position centrale, entouré d'ions (Cl^- , CN^- , OH^- , ...) ou groupes d'atomes possédant des paires libres d'électrons.

Exercice : complexe de coordination

VI

[Solution n°2 p 23]

Un ligand est une molécule neutre qui se fixe sur un ion métallique par :

- une liaison ion-dipôle
- une liaison covalente coordinatrice
- une liaison hydrogène

Exercice : Les orbitales d

VII

[Solution n°3 p 23]

les orbitales d sont :

dxy- dxz- dyz- dx²-y²- dz²

dxy- dxz- dyz

dxz- dyz- dx²-y²- dz²

Exercice : Décompte des électrons



VIII

[Solution n°4 p 23]

Selon la relation du compte électronique $Nt = m + 2l + x - q$, le compte électronique du complexe $Fe(CO)_5$ est :

18

16

17

Solution des exercices

> Solution n°1 (exercice p. 15)

- | | |
|-------------------------------------|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> | un métal de transition occupant une position centrale, entouré de ligands, ions (Cl^- , CN^- , OH^- , ...) ou groupes d'atomes possédant des paires libres d'électrons. |
| <input type="checkbox"/> | un ion occupant une position centrale, entouré de ligands, ou groupes d'atomes possédant des paires libres d'électrons. |
| <input type="checkbox"/> | un ligand occupant une position centrale, entouré d'ions (Cl^- , CN^- , OH^- , ...) ou groupes d'atomes possédant des paires libres d'électrons. |

> Solution n°2 (exercice p. 17)

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> | une liaison ion-dipôle |
| <input checked="" type="checkbox"/> | une liaison covalente coordinatrice |
| <input type="checkbox"/> | une liaison hydrogène |

> Solution n°3 (exercice p. 19)

- | | |
|-------------------------------------|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> | d_{xy} - d_{xz} - d_{yz} - $d_{x^2-y^2}$ - d_{z^2} |
| <input type="checkbox"/> | d_{xy} - d_{xz} - d_{yz} |
| <input type="checkbox"/> | d_{xz} - d_{yz} - $d_{x^2-y^2}$ - d_{z^2} |

> Solution n°4 (exercice p. 21)

- | | |
|-------------------------------------|----|
| <input checked="" type="checkbox"/> | 18 |
| <input type="checkbox"/> | 16 |
| <input type="checkbox"/> | 17 |

Références



- [1-3] [1] KRAMERS (H. B.), Proc. Amsterdam Acad. Sc., 1929, 32, 1176.
[2] VAN VLECK (J. H.), Phys. Rev., 1932, 41, 208.
[3] PENNEY (W. G.) et SCHLAPP (R.), Phys. Rev., 1932, 41, 194.
- [4] VAN VLECK (J. H.), The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford University Press, 1932.
- [Ref] D. Commeruc. Catalyse de Coordination. Technique d'ingénieur (1990) 1220.
- [ref02] A.HENNI .Synthèses et Caractérisations des Ligands,Complexes de Zinc et Complexes deZinc-Alcalino-terreux. (2013).