

La théorie du champ cristallin

Chapitre II

$$E_{\text{SCC}} = -\frac{2}{5} \Delta_0 x + \frac{3}{5} \Delta_0 y + p P$$

Nombre d'électrons sur t_{2g} Nombre d'électrons sur e_g Nombre d'électrons appariés

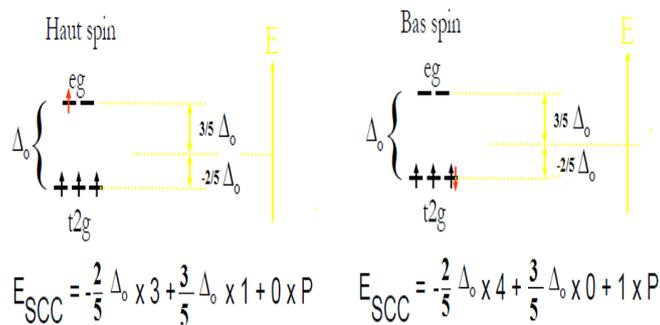
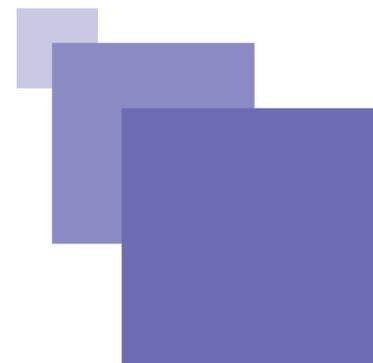


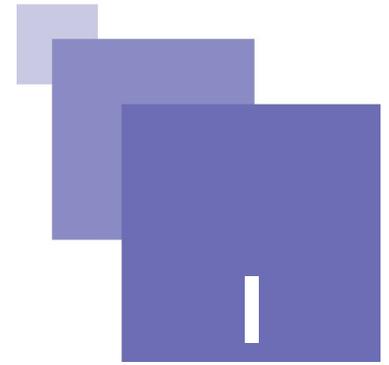
Table des matières



Objectifs	5
Avant-propos	7
A. Auteur:	7
B. Description du cours	7
C. Pré-requis	7
D. Pré-test	8
Introduction	9
Chapitre II	11
II. Théorie du champ cristallin	11
II.1. Champ cristallin octaédrique	11
II.2. Remplissage électronique.	12
II.3. Complexe à champ fort (multiplicité faible)	12
II.4. Complexes à champ faible (multiplicité forte)	13
II.5. Energie de stabilisation du champ cristallin (E_{SCC}) (symétrie octaédrique)	14
II.6. Facteur influençant P	14
Exercices proposés	15
References	



OBJECTIFS

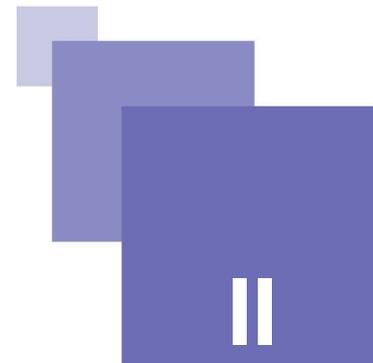


Objectis

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 3ième 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 ou 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 2 : Théorie du champ cristallin :

IV

II. Théorie du champ cristallin :

Cette théorie suppose que les liaisons métal-ligand sont de nature essentiellement électrostatique, ce qui n'est pas chimiquement satisfaisant.

La théorie du champ cristallin (crystal field theory en anglais) est une théorie qui décrit la structure électronique des complexes de métaux de transition. Ces composés sont pour la plupart des complexes de coordination ou des complexes organométalliques. Ce modèle permet d'expliquer leurs propriétés magnétiques, de spin, d'enthalpies d'hydratation ainsi que leurs couleurs. Cependant elle n'explique pas leur mode de liaison. Elle a été développée par les physiciens Hans Bethe et John Hasbrouck van Vleck dans les années 1930. Plus tard, elle fut combinée à la théorie des orbitales moléculaires pour donner naissance à la théorie du champ de ligands, plus complexe, qui décrit mieux la liaison métal-ligand au sein des complexes de métaux de transition. [Ref1]

Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est à dire une interaction ionique (atome central \equiv charge positive ; ligand avec doublet libre \equiv charge négative).

II.1. Champ cristallin octaédrique

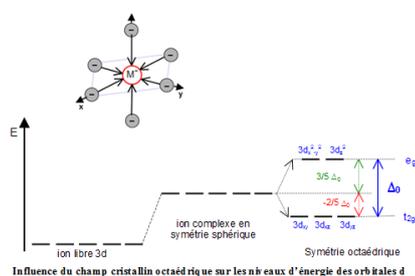
Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales d sont dégénérés (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité

ΔE . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence ou (splitting).

Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées t_{2g}

Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées e_g

ΔO représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en terme d'énergie, exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g



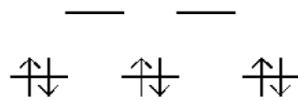
II.2. Remplissage électronique.

Les orbitales d présentent maintenant des niveaux d'énergie différents. Il semble logique à priori d'appliquer à tous les cas le principe d'énergie croissante. Mais certains ligands créent un champ électrostatique si faible que ce principe n'est pas applicable, et il faut alors appliquer la règle de Hund. On appelle le type normal, un complexe à champ fort, et le second type, un complexe à champ faible.

II.3. Complexe à champ fort (multiplicité faible)

L'exemple typique en est $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ L'ion Fe^{+III} possède 5 électrons de valence qui vont se répartir dans les 5 OA d selon la règle de Hund, malgré l'existence d'un faible "splitting" :

(la levée de dégénérescence)



On constate ici que la somme des nombres quantiques de spin est égale $m = 2 \cdot (5 \cdot 1/2) + 1 = 6$

On dit qu'il est à spin fort



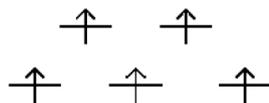
Remarque : Remarque

Il faut remarquer que les complexes à champ fort sont à spin faible, et que ceux à champ faible sont à spin fort.

II.4. Complexes à champ faible (multiplicité forte)

L'exemple typique en est $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ L'ion Fe^{+3} possède 5 électrons de valence qui vont se répartir dans les 5 OA d selon la règle de Hund, malgré l'existence d'un faible "splitting" :

(la levée de dégénérescence)



On constate ici que la somme des nombres quantiques de spin est égale $m = 2 \cdot (5 \cdot 1/2) + 1 = 6$

On dit qu'il est à spin fort

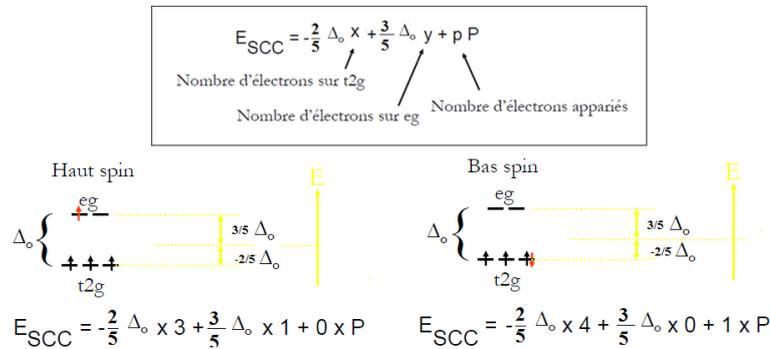


Remarque : Remarque

Il faut remarquer que les complexes à champ fort sont à spin faible, et que ceux à champ faible sont à spin fort

II.5. Energie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) En symétrie octaédrique

Pour une configuration $t_{2g}^x e_g^y$ comprenant p paires d'électrons appariés :

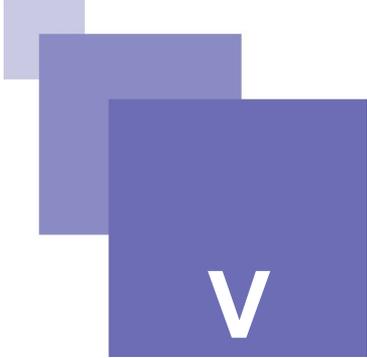


II.6. Facteur influençant P

L'énergie d'appariement diminue en descendant une colonne. En effet, les orbitales d sont de plus en plus diffuses ce qui diminue la répulsion électrostatique. Cela favorise également le fait que les métaux d4 et d5 soient bas spin.

- Si $P > \Delta O$ on est en champ faible, spin fort.
- Si $\Delta O > P$ on est en champ fort, spin faible.

Exercice : Exercices proposés



V

Exercice 1

1. Donner la configuration de l'ion fer II ($Z=26$)
2. Une solution aqueuse d'ion fer II est vert pâle ; la bande d'absorption correspondante est à $10\,000\text{ cm}^{-1}$: déterminer la valeur de Δ_0 , éclatement du champ cristallin.
3. Exprimer l'énergie totale de la configuration du fer II en fonction de Δ_0 et de l'énergie d'appariement, notée P .
4. L'énergie d'appariement valant 15300 cm^{-1} , déterminer la répartition des électrons sur les OA. Conclure quant à la nature du ligand (champ fort ou champ faible) ?
5. Le nombre effectif de magnéton de Bohr correspondant à l'ion complexe du fer en milieu ammoniacal $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ vaut $\mu_B = 5,01$. Quelle est la charge et l'état de spin du fer dans ce complexe.

Exercice 2

Le modèle du champ cristallin est un modèle ionique qui permet de prévoir la levée de dégénérescence des orbitales atomiques d'un élément central lorsque celui-ci est placé dans le champ électrostatique de ses ligands. Dans le cas des composés AH_n , la mise en application de ce modèle repose sur l'attraction par les n protons H^+ des électrons p de l'élément central pris sous forme ionique A^{n-} . Il en résulte une stabilisation en énergie des orbitales p .

Dans le cas des molécules AH_2 , deux géométries peuvent être envisagées : une géométrie linéaire ou une géométrie coudée.

- 1) Indiquer un diagramme d'énergie qualitatif pour les orbitales p dans le cas d'une géométrie linéaire.
- 2) Comment le diagramme précédent est-il modifié dans le cas d'une molécule coudée ?
- 3) Quelle géométrie prévoyez-vous, d'après ce modèle, pour la molécule BeH_2 ? Est-ce en accord avec la VSEPR ?
- 4) La spectroscopie de photoélectrons est une sonde des niveaux d'énergie occupés. L'étude du spectre de la molécule H_2O conduit à considérer 3 niveaux d'énergie distincts pour les orbitales p , à $-12,8$, $-14,8$ et $-18,6\text{ eV}$. Cette conclusion est-elle compatible avec le modèle de champ cristallin appliqué à H_2O ? Précisez la géométrie de la molécule et les énergies respectives des orbitales p_x , p_y et p_z .

5) L'utilisation du modèle du champ cristallin permet surtout d'améliorer la description géométrique de certaines espèces, celle du carbène CH_2 , par exemple. La formation de deux liaisons covalentes CH laisse sur l'atome de carbone deux électrons. Ces deux électrons

peuvent être appariés, on parlera alors de carbène singulet, ou non appariés et l'on parlera de carbène triplet. Il a été montré expérimentalement que l'état fondamental de CH_2 est l'état triplet avec un angle HCH de 140° , alors que l'état singulet, caractérisé par un angle HCH de 102° , est un état excité.

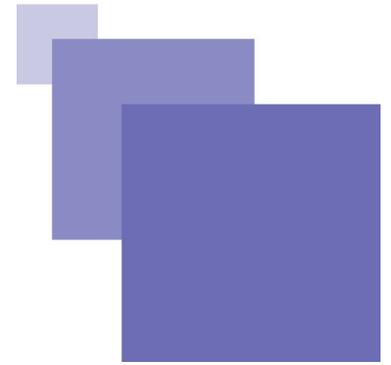
a) Montrer que la méthode VSEPR appliquée aux états singulet et triplet ne permet pas de rendre compte de la variation importante de l'angle HCH .

b) Dans le cadre du modèle du champ cristallin appliqué à une molécule CH_2 coudée, préciser pour chacun des états singulet et triplet la répartition des électrons p .

c) Il est nécessaire à ce stade d'introduire deux paramètres énergétiques : Δ , la différence d'énergie entre les orbitales p_x et p_y , et P , l'énergie d'appariement de deux électrons (Δ et P sont deux grandeurs positives). Exprimer la différence d'énergie $\Delta E = E_T - E_S$ entre les états singulet et triplet.

d) Comment le modèle du champ cristallin vous permet-il de justifier la différence de géométrie entre états singulet et triplet ?

Références



[[1-3]]

[1] KRAMERS (H. B.), Proc. Amsterdam Acad. Sc., 1929, 32, 1176.

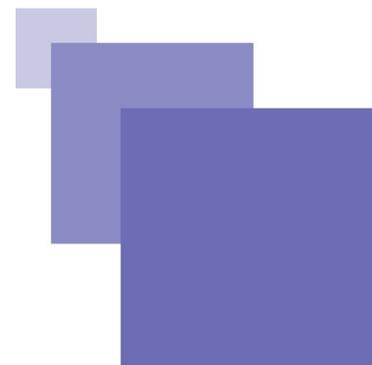
[2] VAN VLECK (J. H.), Phys. Rev., 1932, 41, 208.

[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.

Webographie



[Ref1] https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_du_champ_cristallin