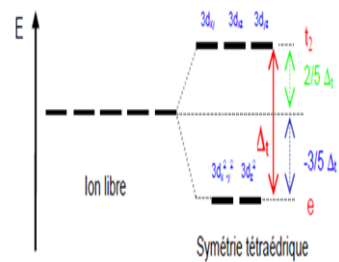
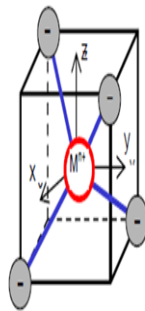


La théorie du champ cristallin

Chapitre III



Dédoublement des orbitales d dans un champ tétraédrique

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 III	11
III.1. Champ cristallin des complexes ML4	11
III.1.1. Champ cristallin tétraédrique	11
III.1.2. Champ cristallin plan-carré	12
III.1.3. Champ cristallin papillon	13
III.2. Champ cristallin des complexes ML5	13
III.3. Champ cristallin des complexes ML3	14
III.4. Champ cristallin des complexes ML2	14
Exercice	17
References	21

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
émail: 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 ?



Avant propos

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 uraniumes). 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 III : autres forme du champ cristallin

IV

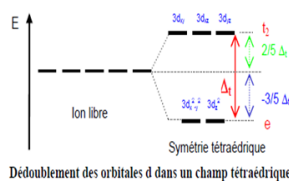
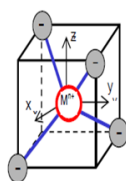
III.1. Champ cristallin des complexes ML₄

III.1.1. Champ cristallin tétraédrique

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie 'e' et 't₂'.

Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe ML₄.

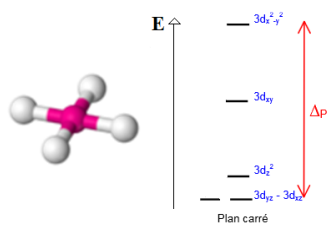
Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (d_{z²} et d_{x²-y²}). Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} appelées orbitales 't₂' et les orbitales stabilisées sont d_{z²} et d_{x²-y²} appelées orbitales 'e'.



Le dédoublement Δt dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct. On montre que $\Delta t \approx 4/9 \Delta o$
 Il en résulte que les énergies de dédoublement des orbitales des complexes tétraédriques ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'apparier, et de ce fait les configurations à spin faible sont rarement observées.

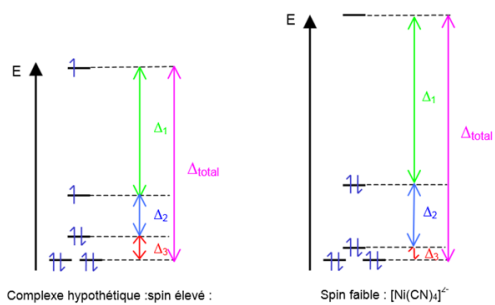
III.1.2. Champ cristallin plan-carré

La configuration plan-carré est rencontrée essentiellement pour les éléments d8(Ni2+,Pd2+,Pt2+). Elle est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant à l'infini les ligands placés selon l'axe Oz. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant x et y se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon z se trouvent stabilisées. Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré passe par la déformation de l'octaèdre (effet Jahn-Teller rencontré pour les ions d) et provoque une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d, conduisant à quatre niveaux d'énergie, comme le montre le schéma ci-dessous

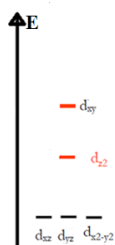


Exemple: Exemple de complexes pour des ions d8 :

La figure ci- dessous représente l'éclatement des niveaux d'énergie dans le cas d'un champ faible et d'un champ fort(complexe [Ni(CN) 4] 2-). Dans le cas d'un champ fort (ligands CN-), les électrons vont occuper les niveaux d'énergie les plus bas car Δ_1 est grand ; le complexe est alors diamagnétique. En principe, il est possible d'obtenir des complexes à spin élevé (champ faible) si l'énergie d'appariement P est supérieure à Δ_1 mais aucun exemple de complexe ne semble connu.

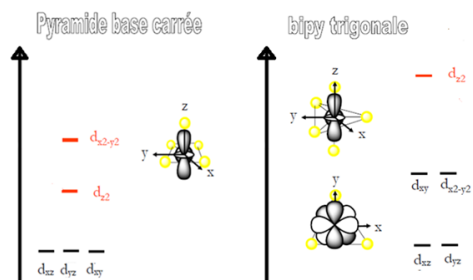


III.1.3. Champ cristallin papillon



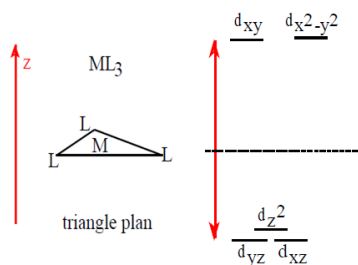
III.2. Champ cristallin des complexes ML₅ :

Déstabilisation dans le plan xy et suivant l'axe z, plus en direction directe des ligands (2L)



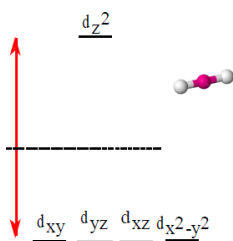
III.3. Champ cristallin des complexes ML₃

Déstabilisation dans le plan xy, plus en direction des ligands



III.4. Champ cristallin des complexes ML₂

L'éclatement des niveaux d est

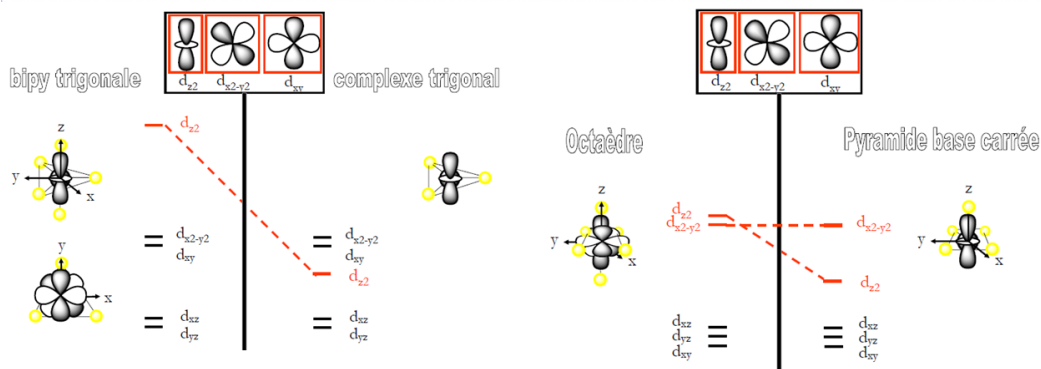


Remarque : Remarque

La théorie du champ cristallin explique les propriétés magnétiques manifestées par les complexes des éléments d, en accord avec leurs géométries. Le passage d'une configuration spin élevé à spin faible est relié à la force du champ des ligands qui doit passer de champ faible à champ fort.



Complément : Comparaison



Exercice : Exercice



Exercice

- 1) Quelles sont les orbitales qui interviennent lors de la formation d'un complexe d'élément de transition.
- 2) Classer ces orbitales par ordre d'énergie croissant.
- 3) Quels sont les ligands donneurs σ .
- 4) Quels sont les ligands donneurs σ et π .
- 5) Quels sont les ligands donneurs σ et accepteurs π .
- 6) Représenter les différents types de diagrammes des orbitales moléculaires des complexes octaédriques selon que le ligand est donneur σ , donneur σ et π ou donneur σ et accepteur π .

Section

VI



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.