

La théorie du champ cristallin

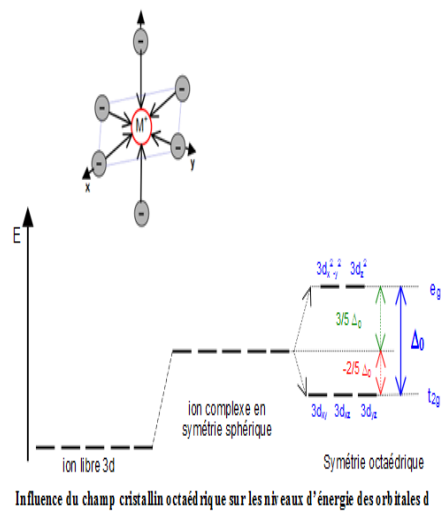


Table des matières

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)	13
I.4. Décompte des électrons, règle des dix-huit électrons	13
I.5. La forme des orbitale d	13
Chapitre II	15
II. Théorie du champ cristallin	15
II.1. Champ cristallin octaédrique	15
II.2. Remplissage électronique.	16
II.3. Complexe à champ fort (multiplicité faible)	16
II.4. Complexes à champ faible (multiplicité forte)	17
II.5. Energie de stabilisation du champ cristallin (E_{SCC}) (symétrie octaédrique)	17
II.6. Facteur influençant P	18
Chapitre III	19
III.1. Champ cristallin des complexes ML4	19
III.1.1. Champ cristallin tétraédrique	19
III.1.2. Champ cristallin plan-carré	20
III.1.3. Champ cristallin papillon	21
III.2. Champ cristallin des complexes ML5	20
III.3. Champ cristallin des complexes ML3	21
III.4. Champ cristallin des complexes ML2	22
Application	23
Bibliographie	27

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 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 $ns(n+1)sb_n$, étant respectivement égal à 3, 4 et 5 pour les première, deuxième et troisième séries de transition.⁵ 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

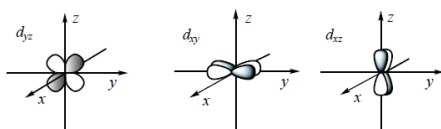
q : la charge du complexe.

Quelques exemples d'application sont donnés ci-dessous :

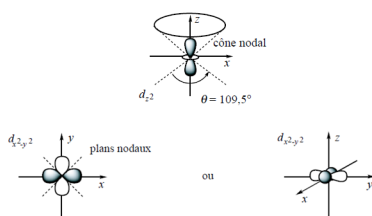
Complexe	m	$2l$	x	q	N_e
[Fe(CO) ₅]	8	10	0	0	18
[Ir(CO)(Cl)(PPh ₃) ₂]	9	6	1	0	16
[Mn(CO) ₆] ⁺	7	12	0	+1	18
[Ni(CN) ₅] ³⁻	10	0	5	-3	18
[Zn(Cl) ₄] ²⁻	12	0	4	-2	18
[V(Cl) ₄]	5	0	4	0	9
[Cr(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)]	6	12	0	0	18
[Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂]	8	8	2	0	18
[Cu(η ⁵ -C ₅ H ₅)(PMe ₃)]	11	6	1	0	18
[Zr(η ⁵ -C ₅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





Chapitre 2 : Théorie du champ cristallin :




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

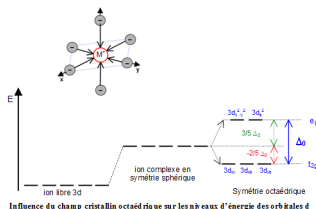
ΔE . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis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

Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} 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 t2g

Les orbitales dx2-y2 et dz2 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 eg

ΔO représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en terme d'énergie, exprime la séparation des niveaux t2g et eg



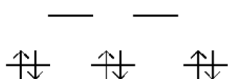
II.2. Remplissage électronique.

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

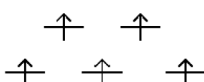


Remarque : Remarque

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 $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ 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

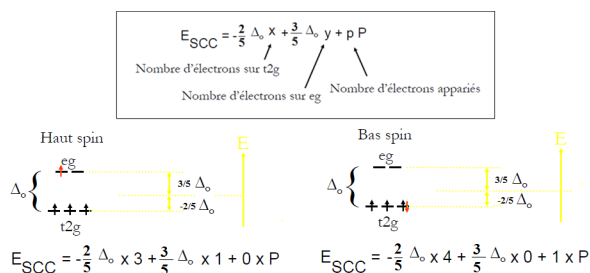


Remarque : Remarque

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

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

Pour une configuration t_{2g}^x et 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.

Chapitre III : autres forme du champ cristallin

VI

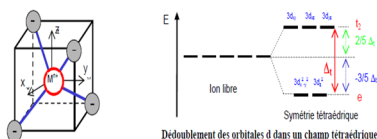
III.1. Champ cristallin des complexes ML₄

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'.

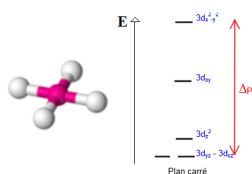


Le dédoublement Δt dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands

et que leur effet sur les orbitales d est moins direct. On montre que $\Delta t \cong 4/9 \Delta o$
 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.

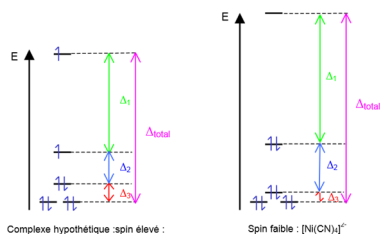
III.1.2. Champ cristallin plan-carré

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.

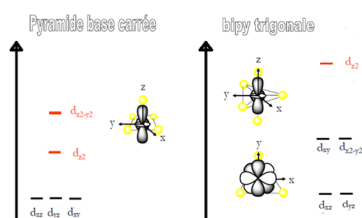


III.1.3. Champ cristallin papillon



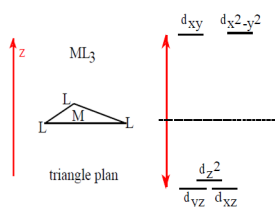
III.2. Champ cristallin des complexes ML5 :

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



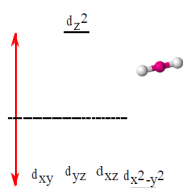
III.3. Champ cristallin des complexes ML3

Déstabilisation dans le plan xy, plus en direction des ligands



III.4. Champ cristallin des complexes ML2

L'éclatement des niveaux d est

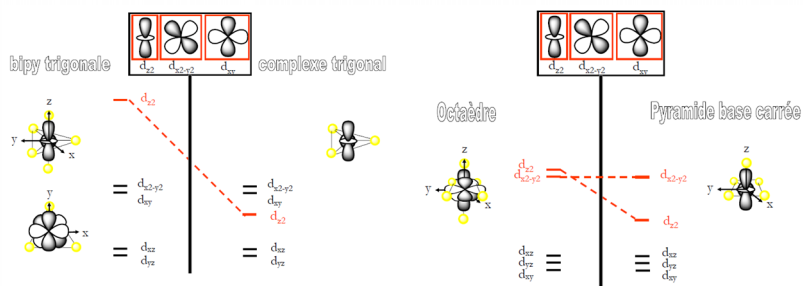


Remarque : Remarque

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 rédactionnel

VII

Application

Pour les complexes ML₆ suivants

1. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; ion Cr^{3+} d³
2. $[\text{CrF}_6]^{3-}$, ion Cr^{3+} d³
3. $[\text{MnF}_6]^{3-}$; ion Mn^{3+} d⁴
4. $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$; ion Mn^{3+} d⁴

- Calculez le champ cristallin
- Donner le compte électronique de chaque complexe
- Déterminer les complexes qui ont un champ fort
- Déterminer les complexes qui ont un champ faible
- Déterminer les complexes paramagnétique et diamagnétique

Les mêmes questions pour :

ML₅

Bipyramide trigonale $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{1-}$

Pyramide à base carrée $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ et $[\text{CuCl}_5]^{3-}$

ML₄

Papillon $\text{Fe}(\text{CO})_4$

Tétraédrique $[\text{VCl}_4]^{1-}$

Plan carrée $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

ML₃

Triangle $\text{Zn}(\text{CO})_3$

ML₂

Linéaire $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$

2	linéaire	$[\text{CuCl}_2]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	tétraèdre	$[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
4	plan-carré	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
5	bipyramide trigonale	$[\text{CuCl}_5]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
5	pyramide à base carrée	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	octaèdre	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$

Section



VIII

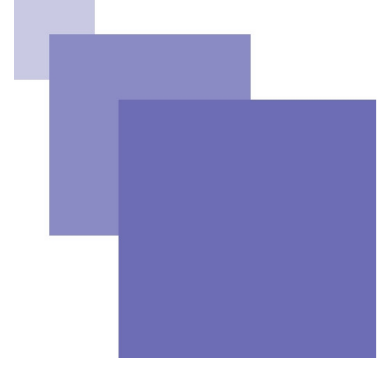


Références



- [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).

Webographie



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