Chapitre XVI : Théorie du champ cristallin appliquée aux complexes des métaux de transition octaédriques

Plan *(Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)*

* *

I- Chimie des éléments de transition. Théorie du champ cristallin 2
1- Rappels concernant les O.A. *d* 2
2- Propriétés expérimentales des éléments de transition 2
3- Classification des ligands 4
4- Décompte des électrons 5
5- Nombre d'oxydation 5
6- Configuration d'un métal 6
II- Théorie du champ cristallin 6
1- Levée de dégénérescence des orbitales *d* 7
2- Champ cristallin 7
a- Champ fort, champ faible 8
b- Exemple d'un complexe du Fe(II) 8
c- Applications : Energie de stabilisation du champ cristallin 9
3- Exemple des complexe 9
4- Interprétation des propriétés optiques 10
5- Propriétés magnétiques 11
III- Théorie des O.M. : Applications aux complexes octaédriques (hors programme) 11
1- Construction du diagramme des OM 12
2- Exemple de diagramme 13

* *

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

Cette théorie du champ cristallin permet entre autre d'interpréter les ***propriétés magnétiques*** de ces complexes et leur ***couleur en symétrie octaédrique***. Il s'agit cependant d'une approche différente de la description dans le cadre de la théorie des O.M. de ces structures. compte que des perturbations énergétiques sur certaines O.A. provoquées par l'approche de ligands, alors que dans le cadre de la théorie ses O.M., on cherche à établir l'allure et l'énergie des O.M.

I- Chimie des éléments de transition. Théorie du champ cristallin

1- Rappels concernant les O.A. *d*

Il fait connaître pour ce chapitre l'allure des O.A. d des éléments de transition du bloc *d*.

Description des orbitales d.

$l = 0 \quad 3d_{z^2} = R_{3,2}(r)\,(5/16\pi)^{1/2}\,(2z^2 - x^2 - y^2)/r^2$

$l = +1 \quad 3d_{xz} = R_{3,2}(r)\,(60/16\pi)^{1/2}\,xz/r^2$

$l = -1 \quad 3d_{yz} = R_{3,2}(r)\,(60/16\pi)^{1/2}\,yz/r^2$

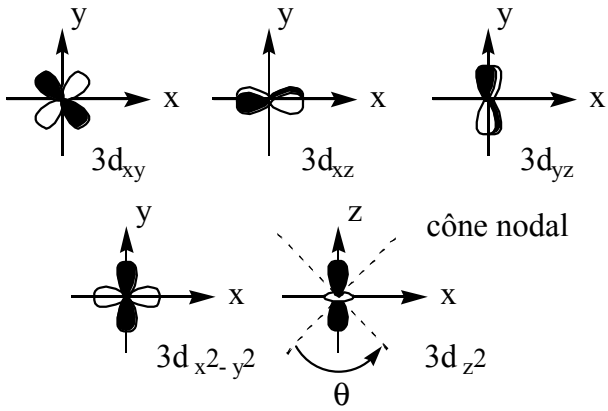
$l = +2 \quad 3d_{xy} = R_{3,2}(r)\,(60/16\pi)^{1/2}\,xy/r^2$

$l = -2 \quad 3d_{x^2-y^2} = R_{3,2}(r)\,(15/16\pi)^{1/2}\,(x^2 - y^2)/r^2$

avec

$R_{3,2}(r) = 4/(81\sqrt{30})\,\sqrt{(Z^3/a_0^3)}.(Z\,r/a_0)^2 \exp(-Z\,r/3a_0)$

Représentation des orbitales d.



2- Propriétés expérimentales des éléments de transition

Les principales propriétés des éléments de transition ont été étudiées dans le chapitre III et IV (atomistique et classification périodique).

- **Charges effectives et rayons (en pm) des orbitales *4s* et *3d* pour les éléments de la première série de transition :**

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Z*(4s)	4,63	4,82	4,98	5,13	5,28	5,43	5,58	5,71	5,86	5,97
Z*(3d)	7,12	8,14	8,98	9,76	10,53	11,18	11,86	12,53	13,20	13,88
r(4s)	180	166	152	141	131	122	114	107	103	97
r (3d)	61	55	49	45	42	39	36	34	32	30

- **Potentiels d'ionisation** :

C'est l'énergie qu'il faut fournir à un atome ou à un ion (dans un état physique gazeux) pour l'ioniser à T = 0K :

$$M(4s^2 3d^x) \rightarrow M^+(4s^1 3d^x)$$

$$M^+(4s^1 3d^x) \rightarrow M^{2+}(4s^0 3d^x)$$

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
PI_1	6,5	6,8	6,7	6,8	7,4	7,9	7,9	7,6	7,6	9,4
PI_2	12,8	13,6	14,7	16,5	15,6	16,2	17,1	18,2	20,3	18,0
PI_3	24,8	27,5	29,3	31,0	33,7	30,7	33,5	35,2	36,8	39,7

Premiers potentiels d'ionisation (exprimés en eV) des éléments de la première série de transition.

- **Affinité électronique :**

L'énergie d'attachement électronique est l'énergie qu'il faut fournir à un atome ou à un ion (dans un état physique gazeux) pour lui ajouter un électron à T = 0K. C'est une grandeur en général négative (il est stabilisant pour un atome ou à un ion de lui rajouter un électron). On définit l'affinité électronique comme étant l'opposée de l'énergie d'attachement électronique. C'est donc une grandeur en générale positive :

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
AE	0,2	0,1	0,5	0,7	0	0,2	0,7	1,2	1,2	0

Affinités électroniques (exprimées en eV) des éléments de la première série de transition.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

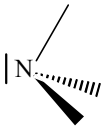
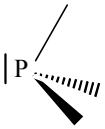
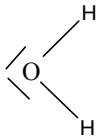
- **Electronégativité :**

C'est la capacité d'un atome à attirer les électrons des doublets liants dans une molécule (on peut ainsi prévoir l'existence de moment dipolaire). L'électronégativité est une moyenne de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique dans l'échelle de Mullinken :

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
EN	1,2	1,3	1,5	1,6	1,6	1,6	1,7	1,8	1,8	1,7

3- Classification des ligands

- **Ligands L** : Ces ligands apportent 2 électrons dans la sphère de coordination du métal (formation d'une liaison au sens *acide-base de Lewis*). Toutes les bases de Lewis se coordonnant par leur paire libre.

Exemples usuels :  amines  phosphines 

D'autres ligands se comportent comme des ligands L sans pour autant posséder de paires libres. Ainsi l'éthylène peut se lier facilement à un métal, par son doublet d'électrons *p*, ou le dihydrogène H_2 qui utilise de manière surprenante les deux électrons de la liaison σ.

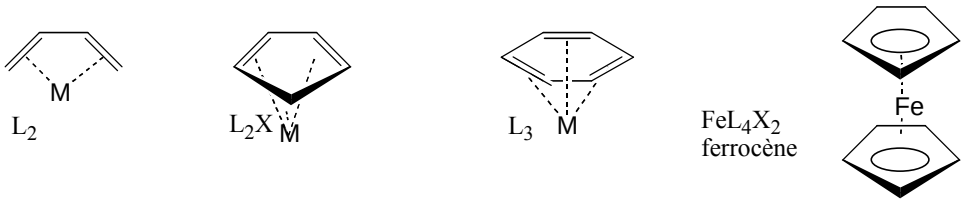
- **Ligands X** : Ces ligands n'apportent qu'un seul électron qu métal. la paire de liaison provient alors du ligand X (un e^-) et du métal (un e^-). Citons l'atome d'hydrogène (H·), les halogènes (Cl·, Br·, etc.) ainsi que les radicaux alkyles (méthyle CH3·), hydroxyle (OH·), cyano (·CN), etc. A noter que l'anion d'un ligand X se comporte évidemment comme un ligand L puisqu'il possède deux électrons pour se coordonner.

- **Ligands monodentates et polydentates** : Tous les ligands considérés jusqu'à présent forment une seule liaison avec le métal, ce sont des ligands *monodentates*. D'autres peuvent se lier au métal par plusieurs sites distincts : ligands *polydentates*. Par exemple, l'éthylène diamine $H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$.

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

- Ligands L_lX_X : selon le nombre d'électrons qu'ils apportent au métal.



4- Décompte des électrons

Cette étape consiste à compter les électrons autour du métal puis à les répartir de façon formelle entre le centre métallique et les ligands.

Soit un complexe de formule $\mathbf{[ML_lX_X]^q}$ (M, le métal lié à l ligands L, x ligands X et portant une charge q. Le nombre total d'électrons autour du métal N_t est :

$$\mathbf{N_t = m + 2l + x - q}$$

avec m le nombre d'électrons de valence du métal, 2l + x le nombre d'électrons apportés par les ligands L et X et q la charge du complexe.

Par analogie avec la règle de l'octet, on peut considérer qu'un métal de transition cherche à s'entourer d'un nombre d'électrons de valence égal à celui du gaz rare le plus proche qui suit (configuration électronique $nd^{10}(n+1)s^2(n+1)p^6$). On obtient une **règle à 18 électrons**. Cette règle comme toute règle peut cependant présenter certaines exceptions.

Complexe	*m*	*2l*	*x*	*q*	*N*t
$Fe(CO)_5$	8	10	0	0	18
$Fe(CN)_6^{4-}$	8	0	6	-4	18
$Fe(C_5H_5)_2$	8	8	2	0	18
$Ni(H_2O)_6^{2+}$	10	12	0	+2	20
$Ir(PR_3)_2(CO)(Cl)$	9	6	1	0	16

5- Nombre d'oxydation

On attribue formellement un nombre d'électrons qui appartiennent en propre au métal complexé en effectuant une dissociation fictive de tous les ligands en supposant que chacun d'eux emporte

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.