

# LG n°12 : Théorie du champ cristallin, applications. (L).

## Prérequis :

- Théorie de Hückel
- Complexes : Orbitales d, décompte électronique, géométries
- Théorie des groupes
- Structure cristalline

## Bibliographie :

- Huheey
- Kettle
- Casalot
- BUP 785

**Introduction :** *Huheey p 394* Hans Bethe, chimie du solide, modèle simple, plus trop utilisé mais qui est la base de la chimie des éléments de transition, c'est l'équivalent de la théorie de Hückel pour ces derniers.

## I Complexes des métaux de transition

### 1 Éléments de transition

*Casalot p 131* Configurations électroniques, cas du zinc, Klechkowsky, Contraction des orbitales, forte charge, caractère d'acide de Lewis. On va donc faire des complexes acide-base de Lewis.

○ Comment faire ces complexes?

### 2 Géométrie des complexes

*Shriver p 212-17* Coordination des isomères, plan carré  $D_{4h}$ ,  $T_d$ ,  $O_h$ . Isomères fac, mer etc..

○ On va pouvoir construire notre modèle

## II Théorie du champ cristallin

### 1 Hypothèse

Mélange entre un métal vu par ses Orbitales Atomiques et les ligands traités d'un point de vue électrostatique

○ Effets dus à ces interactions?

### 2 Levée de dégénérescence

*Huheey, Casalot.* Effet du champ sphérique puis du champ octaédrique, cause de la montée des orbitales. Dire pourquoi un complexe est stable!! Conservation du barycentre etc..

○ Comment remplir les niveaux?

### 3 Configurations électroniques

*Casalot p 135* Calcul d'une ESCC, Cas du spin fort, spin faible. *Shriver p 233* avec enthalpies d'hydratation.

○ Comment savoir si on va être champ fort ou faible?

### 4 Facteurs influençant $\Delta_o$

*Huheey p 402* nombre d'électrons, électronégativité, *Casalot p 136* Évolution sur une ligne, sur une colonne.

### 5 Géométrie de coordination 4

Faire la descente en symétrie,  $\Delta_d = 4/9\Delta_o$  *Casalot p 135* Parler du cas de la géométrie  $D_{4h}$ .

○ Qu'est-ce que l'on peut rationaliser avec ce modèle?

## III Théorie du champ cristallin

### 1 Couleur des complexes

Couleur de Ti, Pierres précieuses. *BUP 785*

### 2 Magnétisme des complexes

Formule du spin seul, balance de Gouy *BUP nov 2008 Shriver p 231*

### 3 Effet Jahn Teller

Stabilité du cuivre *Shriver p 235, Casalot p 142*

### 4 Stabilité des spinelles

Spinnelle directe, spinnelle inverse. *Casalot p 139*

**Conclusion :** Couleur de  $MnO_4^-$ , influence du ligand sur le  $\Delta_o$ , champ de ligand.