

Theorie du champ cristallin

* C'est un premier modèle mis en place en 1930 par Bethe et Von Vleck pour expliquer certaines propriétés des complexes

* Ce modèle se base sur plusieurs hypothèses:

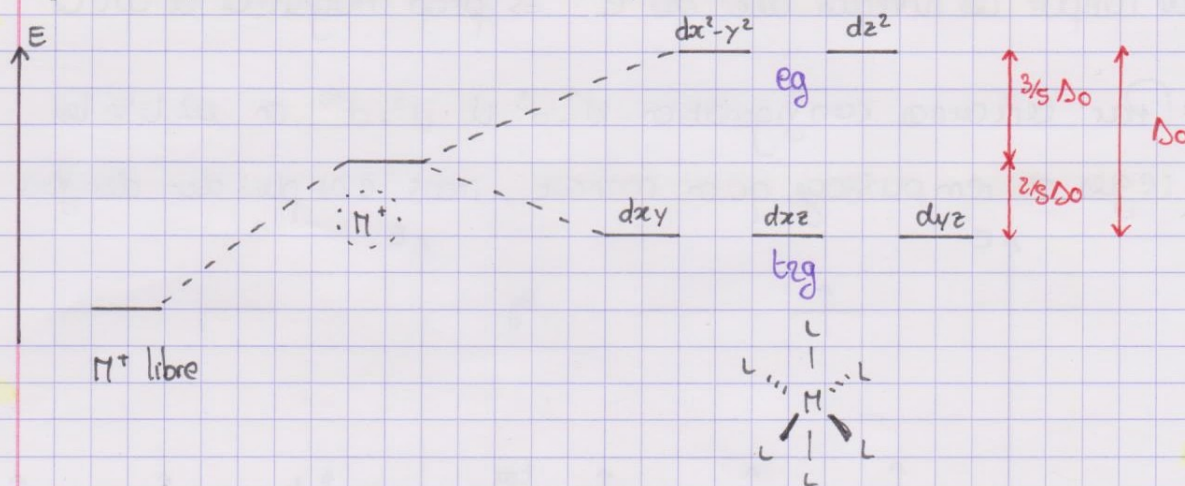
- Le métal interagit avec ses OA d
- Les ligands sont des charges négatives ponctuelles
 - ↳ ils perturbent la structure électronique de l'ion libre
- Liaison 100 % ionique

⇒ La géométrie détermine les niveaux énergétiques des OM

* Quand on approche les ligands, étant tous chargés négativement, on a une destabilisation de la structure

* Puis les orbitales d qui pointent vers les ligands sont destabilisées, entre les ligands sont stabilisées

↳ cf "champ cristallin Oh" "Champ cristallin Td"



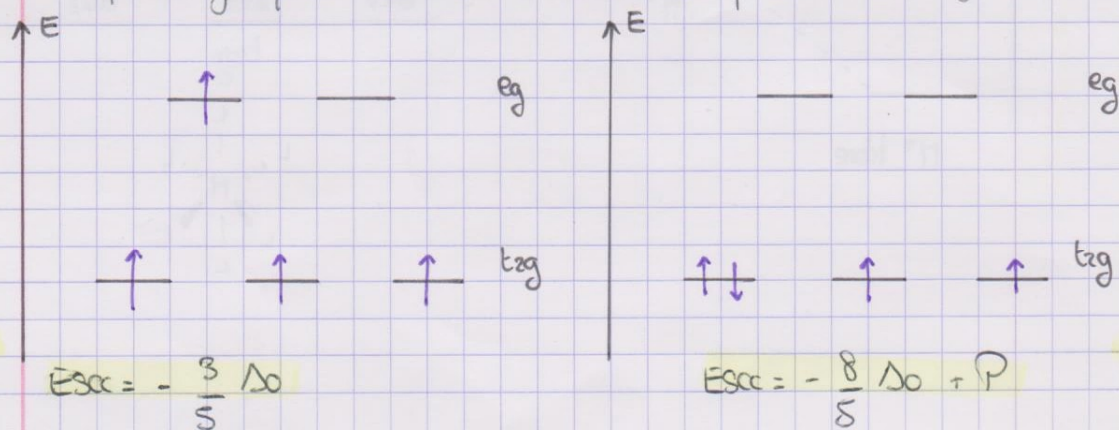
- On voit apparaître 2 groupes d'OM que l'on nomme selon leur étiquette de symétrie en théorie des groupes (t_{2g} : e_g)
- La différence d'énergie entre t_{2g} et e_g vaut :
 - ↳ Δ_o : l'éclatement du champ cristallin
 - ↳ $\Delta_t = 4/9 \cdot \Delta_o$
- L'énergie totale est conservée entre l'état sphérique et la symétrie octaédrique $\Rightarrow$ coeff 2/5 et 3/5.
- On peut introduire une nouvelle grandeur :
 - ↳ énergie de stabilisation du champ cristallin
 - ↳ $E_{sc} = E_{oh} - E_{sph}$

⚠ Ici on dirait que le complexe est moins stable que l'ion libre, mais si on ne regarde que les OM du métal

- ↳ il faudra regarder $\oplus$ loin, la théorie ne suffit pas.

* Comme on connaît les niveaux énergétiques, il est intéressant de remplir ces niveaux avec des $e^- \Rightarrow$ prop magnétique et optique

* Par certaines configurations d^1-d^3 et d^8-d^{10} on utilise les règles de remplissage qu'on connaît, mais c'est plus dur des fers



• Dans ce cas on a deux possibilités, il faut comparer l'énergie du champ cristallin Δ_o à l'énergie d'appariement P

- Si $\Delta_o > P$: on aura des e^- appariées

↳ on parle de champ fort $\Rightarrow$ spin faible (bas spin)

- Si $\Delta_o < P$: on aura les e^- dans le niveau e_g

↳ on parle de champ faible $\Rightarrow$ spin fort (haut spin)

* La théorie du champ cristallin ne permet pas de donner des valeurs, mais elle permet de rationaliser les tendances.

• Influence du métal

- Δ_o diminue quand on monte et va à droite (cf = champ cristallin métal)

• Influence de la charge du métal

- Quand la charge augmente les ligands sont plus attirés

↳ destabilisation $\oplus$ importante : Δ_o augmente

↳ (cf = champ cristallin charge)

• Influence du ligand

- Comme il n'y a pas de théorie sur les ligands ici, il y a une série expérimentale (cf = Série spectrochimique)

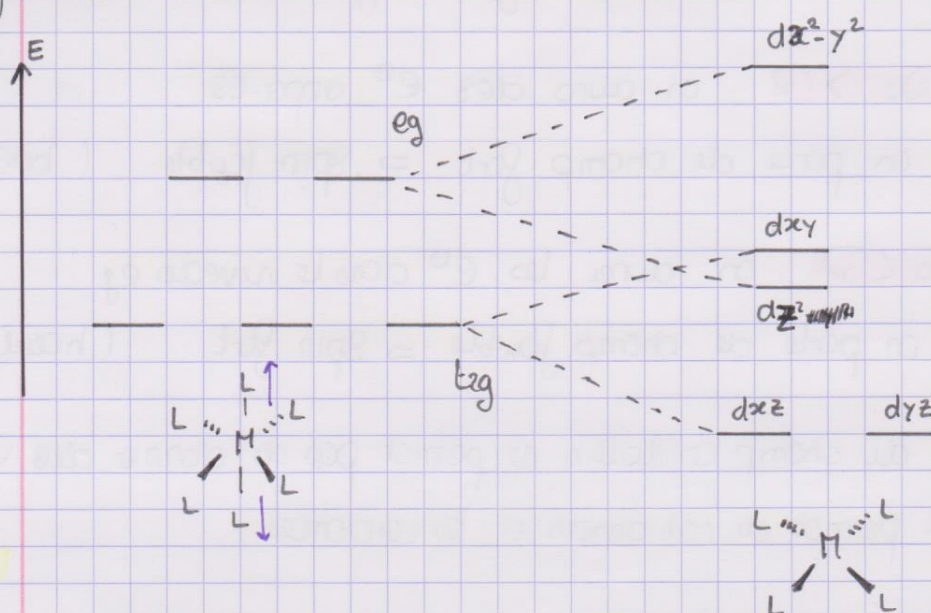
• Influence de la géométrie

- On l'a déjà vu avec les géométries Ch et Té

↳ formule Jørgensen : $\Delta = f \times g$

ligand / ion

* On peut qualitativement remonter à d'autres géométries, en allongeant ou raccourcissant des liaisons



* Mais cette théorie centrée sur le métal a beaucoup de limites et n'est pas satisfaisante:

↳ Elle permet néanmoins d'expliquer les prop optiq et magnétiq

- On n'a pas la stabilité du complexe par rapport à l'ion libre
- On n'explique pas la série spectrochimiq
- On n'explique pas la couleur de MnO_4^- qui est d^0

⇒ il faut regarder la "théorie du champ de ligands"