LC42 : Propriétés des C de métaux de transition

N L3
P Th. ch cristallin + ligands (L3) + Th OM pr C, mom^t cin. orbital + spin, Th gpes
O Comprendre + connaître les prop. des C des métaux de transit°
PD Interdit ≠ 0 impossible + gd nb de not° ≠ ds cette leçon.
In Avant : ch crist + ligands – Après : prop. Redox en X orga

(In) (S) Tableau périodiq : métaux de transit° (déf°) = ss couche d partiellem^t remplie $(n+1)s\,n\,d^x$ $x \in [1,9]$. → bloc d.
+ déf° C (IUPAC) – Utilisat° depuis l'antiquité ac Pigments (Bleu de Prusse Chimie³ p1244), par les êtres vivants (hémoglobine, ..)

I) Propriétés optiques

1) Transitions d-d

Ici : C octaédriq – On a vu th. Chp cristallin ex $[Co^{III}(H_2O)_6]^{3+} \to d^6$ Gruber p201

chp fort — — t2g ⇅ ⇅ ⇅ eg ↑ ↑ ↑ Δ_0 chp faible → spectre

∃ transit° élect. d'NRJ $\Delta_0 = h\nu$
Couleur : Perçue = complémentaire absorbé (λ) – Δ_0 sv^t ds visible
T^t ce qui influence Δ_0 ⇒ influence la couleur.
(S) Série spectroX Gruber p207 – Selon C ⇒ Couleurs + ou- intenses
+ Tubes à essais et ε associés Chimie³ p1282

Tr : Mais du coup pkoi certains s^t très colorés et d'autre non ?
Beer-Lambert ⇒ m̂ c → A ∝ ε – Pkoi ε ≠ ?

2) Règles de sélection

∃ Règles de sélections : – Règle de la porte $\Delta l = \pm 1$ (≠0) $g \leftrightarrow u$
Housecroft p662 – Règle de spin $\Delta S = 0$
Cas de $Co(H_2O)_6]^{3+}$, ε associé. $g \not\leftrightarrow g$ $u \not\leftrightarrow$ parité
1 interdict° n'est ∅ formelle
↳ Couplages vibroniq, écart à la sym, couplage spin-orbite ⇒ Relaxer en partie
(S) Tableau transit° autorisées ou non ac ε associés. Chimie³ p1282

∃ autres règles :
- Transit° à transfert de chges entre M et L : M→L ou L→M
  Autorisé ? ε, exple : $KMnO_4$ (Spectre).
- Transit° interdite → $Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ε
- Transit° d-d autorisée de parité, Td ; $CoCl_4]^{2-}$

Tr : Si on veut déterminer C HS ou BS ⇒ Δ_0 ⇒ Exploitat° prop. magn.

II) Propriétés magnétiques

1) Susceptibilité magnétiq lt formule du spin seul Chimie³ p1284

Déf° → χ_m = faculté d'1 matériau à s'aimanter ss l'act° d'1 excitat° magnétiq $\vec{H}$ ⇒ résulte 1 aimantat° $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$

Mesure : balance de Gouy Housecroft p670. ⇒ info sur le mom^t magnétiq effectif μ_{eff} via : $\mu_{eff} = (2k\chi_m T / L\mu_0\mu_B^2)^{1/2}$

Chaq e- a 1 moment magnétiq ac 1 composante associée au moment angulaire de spin de l'e- (sauf pr l = 0).
En 1e approx : μ dét. / nb. d'e- célib n / formule du spin seul
$\mu = \sqrt{n(n+2)}$
Si μ dét → nb e- célib. du C ⇒ HS ou BS.
(A1) Applicat° pr $Cr(en)_3]^{2+}$ Housecroft p672
Validité → (T) Ms tous C n'obéissent ∅ à cette formule (H) p672

Tr : Quels sont les csq^ces sur les caract. des C ?

2) Différents types de magnétisme

Para, ferri, ferro, antiferro (H) p677 Déf + tableau.
Applicat° : disq dur Chimie³ p1285.
Paramagn. dû aux e- célib.

Tr : On a vu les prop φ mais ∃ - il prop utilisables en X.

III) Propriétés catalytiq.

Exple H_2 des alcènes ac cat. Wilkinson Ribeyre p580 (PN1973)
Rx bloquée thermiquem^t ⇒ nécessité activat° / rétrodonat° qui destabilise H_2 très stable et permet la Rx. $Rh(PPh_3Cl)$
(A2) Détailler le cycle, DO + labilité des ligands.
+ Intérêt C (variabilité DO).

(CCl) Bilan
(Ouv) X orga Rédox. (oxy° alcool Cr, Mn / Alcène : Mn, Os. – Réd° H_2, cat).
MT → orb d partiellem^t remplies → ligand jouent 1 rôle –
Nbeux DO possibles.