**Leçon de Chimie**

**Les éléments de transition**

**Structure électronique et principales caractéristiques physiques et chimiques**

**Elément imposé: Degré d’oxydation maximal**

**Références:**

Chimie Inorganique, De BOECK, Shriver/Atkins

**Plan:**

**\_ Structure électronique des éléments de transition**

$\rightarrow $Configuration électronique / Règle de remplissage , présentation de quelques anomalies

$\rightarrow $Définition des éléments de transitions (la transition avec la 3ème sous partie peut être réalisée avec l’exclusion de la colonne du zinc et introduire le cuivre)

$\rightarrow $Degré d’oxydation , faire ressortir l'intérêt des éléments de transition (grande capacité de coordinence et variabilité importante des DO)(Pour le DO max penser à l’association métal ligand O F électronégativité) comparer à des éléments du bloc P , cela en fait des bons catalyseurs notamment

**\_ Propriétés physiques des éléments de transitions**

$\rightarrow $Structure électronique des complexes ( théorie du champ cristallin ou des ligands , on fait un choix mais on le justifie ) (allure du bloc d , remplissage avec introduction de P et $Δ\_{o}$à définir)

$\rightarrow $Propriétés magnétiques , obtention du nombre d’électrons célibataires

$\rightarrow $Couleurs des complexes (Tanabe Sugano sur un d2 ou pas si pas à l’aise avec ça)

**\_ Propriétés chimiques des éléments de transitions**

$\rightarrow $Réaction de substitution de ligands (aspect thermodynamique) (évolution des constantes de formation successives , expliquer cela par un effet statistique plus compréhensible et montrer les anomalies lorsqu’il y a stabilisation de ESCC)

$\rightarrow $Réaction de substitution de ligands (aspect cinétique) (donner la loi de vitesse et dire qu’on compare les constantes de temps en fonction des ions métalliques utilisées)

**Conclusion** Peut être une bonne idée de présenter un cycle catalytique, comme application de cette leçon , on va être capable de décrire les différentes étapes d’un cycle en étudiant les variations de DO , la coordination sur le métal…

**Commentaires et questions:**

L'exclusion Zn et les autres métaux de la même colonne , fait partie de la définition actuelle des métaux de transition. Bien préciser dans un des degrés d’oxydation stable ou usuels permet d’inclure le cuivre.

Le mieux est de présenter un tableau périodique avec les configurations électroniques de valence.

Les éléments f sont très souvent au degré d’oxydation +III. Il y a t-il des exceptions ? le Cérium +II/+IV car 1 seul électron f.

Samarium, Europium Gadolinium quels degrés prévisibles ? Samarium +II , Gadolinium +IV effet de stabilisation des demis couches.

Pourquoi le chrome est une exception ? Stabilisation lorsque la couche est à moitié remplie ou totalement remplie.

Pourquoi il y a plus d’exception dans la série des 5d? Couplage spin orbite le remplissage des sous couches , les effets relativistes provoquent des décalages entre les couches s et d.

Dans cette leçon il faut montrer des éléments de transitions. Pourquoi on les utilise , sinon on utiliserait autre chose.

Quelle est la principale différence entre les métaux de transition et les métaux du bloc p (Pb ou Al) ?

Les métaux de transitions possèdent de nombreux degrés d’oxydations alors que pour des métaux du bloc p : $Al^{3+}$ $Pb^{2+ }et Pb^{4+}$.

En plus de posséder de nombreux degrés d'oxydation, il y a une grande variabilité entre les degrés (passage facile d’un degré à un autre). En plus de cela ils acceptent tous des coordinations importantes.

Application directe c’est la catalyse homogène: variabilité de la coordination et du degré d’oxydation entre les étapes du cycle catalytique. A présenter en conclusion , par exemple avec le cycle de wilkinson permet de donner une suite pour le prochain cours.

Bien définir le degré d’oxydation: décompte formel des électrons, qui ne peut être mesuré car pas d’opérateur pour le décrire. Le degré d’oxydation peut être déterminé expérimentalement pour un ion libre (car associé à la charge réelle) mais pas pour un complexe.

Pour le plan de la leçon il faut inverser la structure électronique et la définition des éléments de transition , on comprend mieux ainsi , de toute manière on a besoin du remplissage électronique pour définir les éléments de transitions.

Ne pas utiliser les énergies d’ionisation pour déterminer les degrés d’oxydations max ( chimie du bloc d )

Pourquoi le fer n’arrive pas au degré d’oxydation +VIII? On ne peut pas retirer la totalité des électrons de valence. Cela fonctionne bien jusqu’au Manganèse mais plus après.

Sc +III , Ti +IV , V +5 ,Cr +VI , Mn +VII

Penser au calcul du DO des complexes (modèle ionique)

Pour que le degré d’oxydation augmente il faut associer le métal à des espèces plus électronégatives ( On utilise F et O car ce sont les plus électronégatifs et cela permet d’atteindre des degrés d’oxydation élevés , les degrés les plus élevés sont atteints avec O car ils “prends 2 électrons” on dispose donc moins d’oxygènes que de fluor autour du métal pour atteindre un même degré d’oxydation).

 Pour répondre à la question, on ne peut pas disposer de 8 F autour du fer.

Autre manière de voir les choses , lorsque le degré d’oxydation du métal augmente , l’effet d'écran diminue , les orbitales ont des énergies de plus en plus basse et donc l’électronégativité augmente de celui-ci. Au bout d’un certain nombre d’électrons arrachés , le métal devient plus électronégatif que O ou F. On ne peut plus arracher d’électrons de valence s’il en reste , on a atteint le degré d’oxydation maximale de l’élément. Pour l’osmium il a un DO de +VIII car ses orbitales 5d sont hautes en énergies et en les dépeuplant il reste moins électronégatif que O.

Pourquoi la 1ère ligne du bloc D tous les éléments font des DO +II ? Car on arrache les 2 électrons de l’orbitale 4s qui sont plus hauts en énergie que ceux dans les 3d. Les règles de remplissage ne donnent pas l’ordre énergétique des orbitales.

Attention dans le remplissage électronique du bloc d du complexe , il ne faut pas confondre le spin et la multiplicité de spin.

Question classique: Le $Δ\_{o}$ augmente avec le degré d’oxydation du métal. En effet la charge + augmente sur le métal (attire les électrons des ligands mais le métal a aussi des électrons donc les intéractions répulsives (électrons/électrons) sont plus importantes) , mais pourquoi $Δ\_{o}$ augmente dans une colonne alors que R augmente ? Ce sont les limites de la théorie du champ cristallin, il faut passer à une description de niveau supérieure.

Comment on obtient P et $Δ\_{o}$ ? $Δ\_{o}$ avec un diagramme de Tanabe Sugano et un spectre d’absorption. Pour le système d1 c’est facile , la transition sur le spectre d’absorption c’est direct $Δ\_{o}$ Par contre dès que le système est un dn avec n différent de 1 il faut calculer les rapport des énergies des transitions par rapport au fondamental. Le plus simple c’est de prendre un d2 après c’est plus compliqué.

Balance de gouy ? Il faut présenter un schéma , c’est bien expliqué dans le Shriver Atkins (Tout ce qui est relatif aux complexes aller dans le shriver atkins il y a tout)

La formule du moment magnétique en fonction du nombre d’électrons ne fonctionne pas avec les complexes dont le métal comporte beaucoup d’électrons d, le moment cinétique orbitalaire n’est plus si négligeable que ça (le quenching par les ligands fonctionne moins bien) Utiliser un d2.

On présente une réaction , on cherche la constante forcément.

Pour l’explication de la diminution des pkf du nickel (bon exemple) (constante de formation successive, substitution successive). Expliquer cela par un effet statistique , on considère que la vitesse de substitution est la même pour toutes les réactions. Les échanges sont déjà affectés par la probabilité moindre de tomber sur un ligand $H\_{2}O. $

Obtention de la valeur de $Δ\_{o}$ avec les complexes de bipyridine bis et tris. $Δ\_{o}$ est la moyenne pondéré des $Δ\_{o}$ de chaque ligand.

Si on augmente l’échange on augmente $Δ\_{o}$ puisque $Δ\_{o bipy} $> $Δ\_{o H\_{2}O}$

Complexe Fe(($H\_{2}O $)5(SCN))+3 Rouge foncé , Complexe Fe($H\_{2}O $)6 +3

La couleur du complexe thiocyanate est intense par rapport au complexe hexaaqua fer(III).

La couleur peu intense du complexe hexaaqua est dû à une transition dd interdite d’espace ( règle de Laporte). Alors que la couleur intense du thiocyanate est une transition autorisée d’espace et de spin. (transition vers les orbitales PI \* transition métal ligand). Même complexe avec le complexe fer orthophénantroline.

Pour la partie labilité il faut donner la loi de vitesse et donner la constante entre les molécules d’eau ligand et solvant.

Effet Jahn Teller : niveau dégénéré partiellement rempli, Déformation tétragonale cuivre d9 , perte de symétrie qui entraîne une levée de dégénérescence.

On se limite aux complexes par choix mais on aurait pu le faire avec les oxydes.