

Propriétés des métaux de transitions.

Niveau

L2

Pré requis: nomenclature, opération de symétrie
diagramme OM MLG.
↳ juste après.

1 peu violent

↳ enlever ça
et enlever
l'axe de rotation

Intro

Complexe de métaux de transition très emp. par
la chimie notamment par leur prop. catalytique

↓

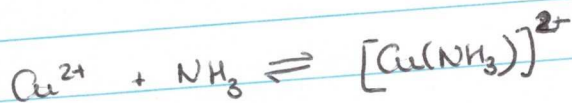
revenir auj.

Aujourd'hui: comprendre les principales prop. de ces
complexes et d'où elles viennent

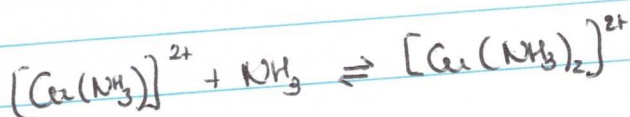
CC: 9

I/ Structure & symétrie.

2) Constantes de formation.

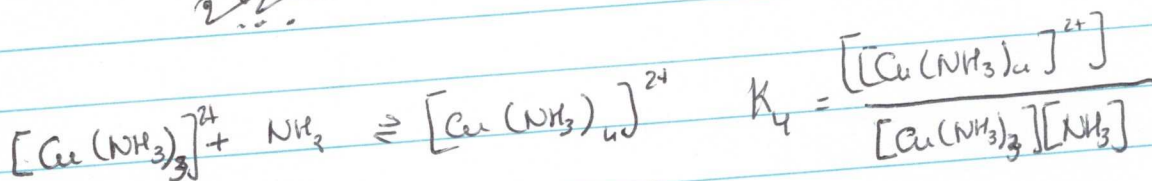


$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)][\text{NH}_3]}$$

2.2.2

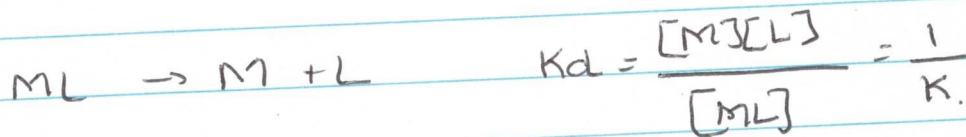


$$K_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3][\text{NH}_3]}$$

$$\beta_n = K_1 K_2 K_3 K_4 = 4,0 \times 10^{12}$$

? constante conditionnelle (dép du pH)
↳ macroscopique.

Constante de dissociation: K_d



Constantes de formation successives.

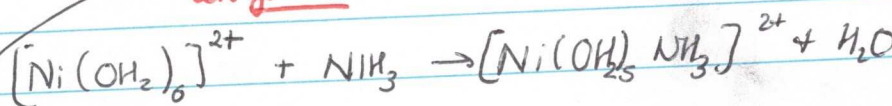
— standard par "0"

On rappelle que $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_f$

observation: $K_1 > K_2 > K_3 \dots > K_n$

en général

→ Pas forcément vrai tt



le tps à ~~ref~~ vérifier

Physiquement: ~~dim de K_i~~ la diminution des K_i partielles de formation reflète la variation d'entropie défavorable due à l'immobilisation prog des ligands libres par coordination au métal.

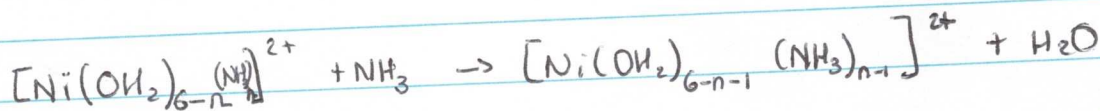


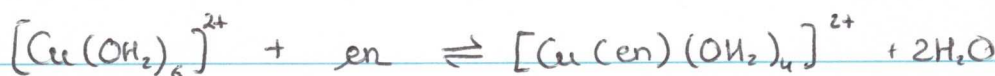
Tableau 7.7 p 242

Une inversion $K_n < K_{n+1}$ — entre autre — $\Rightarrow$ chgt imp de structure électronique
($\rightarrow$ ligand champ fort / champ faible)
 $\rightarrow$ effet chélate.

3) Effet chélate.

après exemple

K_1 pr ligand bidentate chélatant.
 β_2 complexe bisammine
on voit $K_1 > \beta_2$



↓
éthylène diamine



$$\log K_1 = 10.6 \quad \Delta_r H^\circ = -54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ = 23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

~~$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -60,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -RT \ln K_1$~~



$$\log \beta_2 = 7.7 \quad \Delta_r H^\circ = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ = -8,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

→ 2 liaisons Cu-N qui se forment dans les 2 cas
→ chélate ⊕ favorable ⇒ effet chélate

→ ≠ entropie de réaction $\Delta_r S^\circ$
chélate ⇒ aug du nb de molécule
2 molécules = 3 molécules
alors que l'autre pas de chg^r.
3 molécules ⇒ 3 molec
⇒ d'où l'entropie $\Delta_r S^\circ(1) > \Delta_r S^\circ(2)$

→ Effet chélate car $K \approx 10^{12}$ à 10^{25} .

⇒ utile pu les titrages complexométriques

$$K_1 > \beta_2$$

↳ exemple EDTA à ajouter

1) Isomérisie et chiralité.

↳ formule à connaître

Paradère bidimensionnel ds complexe octaédrique

⇒ isomérisie géométrique

→ isomérisie optique

isomérisie fac à mer

meridien

p 223 35/36

mer: métal ds même plan que ligand.

facial - fac: non.

+ pédagogie
dessus.
partir de
l'ex et
introduire
vocab

isomère cis & trans.

33 à 36 p 223

trans opp par métal

cis non.

Complexe chiral: non superposable à son reflet ds un miroir

si image l'un de l'autre ms ac durée de vie assez longues pour être séparés $\Rightarrow$ isomère optique

$\hookrightarrow$ pas clair ds le shriver/atkins

$\Rightarrow$ énantiomère

Exp: Co(III) & éthylènediamine

$\downarrow$
complexes de chiralité vert & violet

p225

7.6.

vert

$\downarrow$

trans.

$\downarrow$

superposable

$\downarrow$

achiral

$\downarrow$

seul $\rightarrow$ optiquement inactif.

violet

$\downarrow$

cis

$\downarrow$

non superposable à son image ds un miroir

$\downarrow$

seul optiquement actif
(car possibilité séparée)
 $\downarrow$
si uniquement 1 des complexes

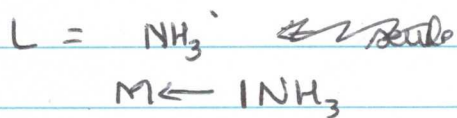
($\rightarrow$ Critère formel de chiralité: absence d'axe de roto-reflexion.)

$\uparrow$
 $\hookrightarrow$

II) Théorie du champ cristallin a prop.

1) Champs octaédrique

Rappel du diagramme orb
(supposé connue)



seule orb qui puisse
interagir par sym a énergie

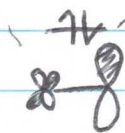
π donneur / π accepteur

$\downarrow$
 $\rightarrow$ ~~effet~~ diagramme selon a.p.

π accepteur transfert du métal vers le ligand
= rétrodonation.

$\downarrow$
diagramme (à dessiner)

prendre @ son temps



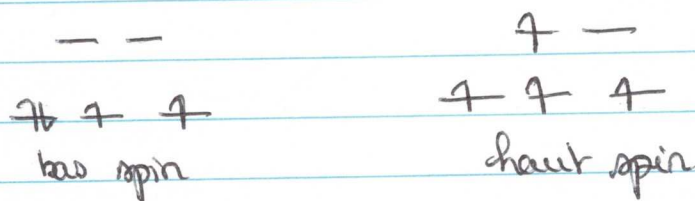
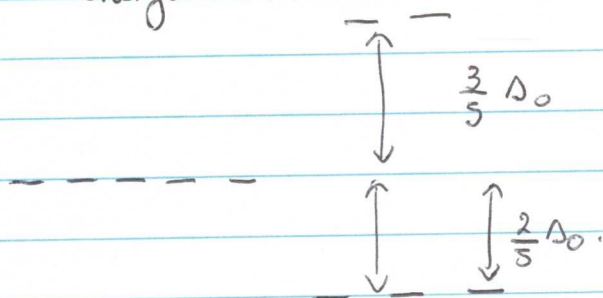
aux proportions.

- image lig fort - faible Δ_o "0" en non pas "zéro"
partie "pure" celle au milieu

champ ligand $\neq$ champ cristallin

2) ESCC

Energie de stabilisation du champ ^{ligand} cristallin



$\rightarrow$ est-ce $\oplus$ favorable promouvoir e^- en e_g
ou appareillé en t_{2g}
Energie d'appariement P. (2 termes addant.)

- ~~perte énergie d'échange~~
- ~~répulsion coulombienne~~

arbitre $\&$ règle de Hund $\propto$ min l'énergie

$$ESCL_{\text{(haut spin)}} = -(+3 \times 0,4) \Delta_o + 0,6 \Delta_o \\ = -0,6 \Delta_o$$

$$ESCL_{\text{(bas spin)}} = -4 \times 0,4 \Delta_o + P \\ = -1,6 \Delta_o + P$$

$$\Delta E_{SCL} = -1,6 \Delta_o + P + 0,6 \Delta_o = -\Delta_o + P$$

$$\Rightarrow \Delta_o < P \Rightarrow \text{haut spin} \quad \leftarrow \text{ligand champ faible} \\ \Delta_o > P \Rightarrow \text{bas spin} \quad \leftarrow \text{ligand champ fort}$$

figure 21.6 p 644 Housecroft.

3) Magnétisme.

diamagnétique: s'écarte du champ mag (e^- appariés)

paramagnétique: attiré par le champ mag (e^- désepa)

→ imp paramagnétisme ramené au moment dipolaire magnétique
 $\mu \uparrow \Rightarrow \text{paramag} \uparrow$

$$\mu = 2(S(S+1))^{1/2} \mu_B$$

↳ magnéton de Bohr

$$= \frac{e\hbar}{2m_e}$$

$$S = \frac{1}{2} N$$

↳ nb e^- célibataire.

$$= 9,274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$$

$$\text{dc } \mu = 2(N(N+2))^{1/2} \mu_B$$

complexe en d^6

haut spin $\uparrow \uparrow$

$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$

$$S = N = 4$$

$$\mu = 4,90 \mu_B$$

bas spin $— —$

$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$

$$n = 0$$

$$\mu = 0$$

→ eap on peut retrouver la configurat° des complexe.

Tab 7.5 p 232.

expliquer comment on mesure $\Delta G^\ddagger$ (Shriver Atkins)
 ac les mains.
 Conclusion: balance de Gouy. ou on bcp temps faire équat°

→ focaliser si octaédrique: tetra α plan carré en TD.

→ Maintenant que compris ça on peut passer aux cycles catalytiques

④ ensuite en regardant ce qu'il y a
de $\neq$

→ Formule brute

↓
les dessiner

mer / fac

↓
noms.

cis / trans