

LG n°14 : Les éléments de transition : structure électronique et principales caractéristiques physiques et chimiques illustrées par quelques exemples. (L).

Prérequis :

- Oxydoréduction
- Diagramme d'Ellingham
- Champ cristallin
- Théorie des bandes
- Règles de Slater
- Atomistique

Bibliographie :

- Marucco
- OCP 71,73
- Wulfsberg
- Mathey Sevin
- Huheey
- HP matériaux inorganiques
- Mingos
- Lippard

Introduction : La chimie des métaux de transition est très riche, la grande diversité des métaux utilisables, 30 éléments, plus une vingtaine de lanthanides associés à une rationalisation de leur propriétés à l'aide de leur structure électronique a permis une explosion de leur utilisation dans des domaines aussi variés que la synthèse asymétrique, la production de piles à hydrogène, les LASER, le stockage d'information ou les écrans cathodiques. Définition d'un métal de transition. On se limite au bloc d et en général, on parle de la première période.

I Structure électronique des éléments de transition.

1 Évolution en phase gaz

Charge effective et contraction des orbitales d *Wulfsberg p 22*, lien avec la définition : les électrons d contribuent à la réactivité, énergies d'ionisation *Wulfsberg p 317-320*, les métaux sont plutôt réducteurs : ils ont tendance à céder des électrons montrer un diagramme d'Ellingham. Électronégativité *Wulfsberg p 37 Mingos p 275*

○ Les éléments sont rarement rencontrés en phase gazeuse, on va voir les éléments métalliques.

2 Évolution à l'état solide

Wulfsberg p 32 Évolution des rayons métalliques on remplit des OM liantes puis des antiliantes, on retrouve des évolutions à l'état gazeux. Diagramme de bande **HP inorganique p 75 Marucco p 169** exemple du fer. Les électrons 4s viennent peupler les orbitales 3d.

○ Les métaux de transition sont de plus en plus utilisés pour leurs propriétés sous forme de complexes.

3 Évolution dans les complexes

Rappels sur la théorie du champ cristallin. Introduction à la théorie du champ cristallin. Haut spin, bas spin. Transitions électronique nous donnent des renseignements. *Huheey p 394 et suite*.

○ On va pouvoir jouer sur le remplissage électronique pour jouer avec les DO et les propriétés modulées des éléments de transition.

II Propriétés chimiques

1 Acidité de Lewis

Lippard

2 Oxydoréduction

Stabilisation du cuivre I *Pourbaix, Artéro p 228,124*, utilité dans Sonogashira. De nombreux DO sont accessibles *Mingos p 295,365* Utilisation en chimie organique avec l'oxydation du chrome. Stabilisation du fer au degré I possible.

3 Catalyse

Mathey Sevin p 107,254 Hydrogénation *Astruc p 353*, importance de la rétrodonation.

III Propriétés physiques

1 Propriétés optiques

Laser *Wulfsberg p 898 Shriver p 354* (état solide), couleur des complexes *Huheey p 439*

2 Conduction

Marucco p172 Conduction des oxydes, conduction des métaux *HP p 75, Huheey p 271*

3 Magnétisme

Mingos p 333 on peut jouer sur les propriétés de spin, bande magnétiques au chrome. *OCP 27 p 79*

Conclusion : Aimants moléculaires. Chimie des éléments du bloc f.