

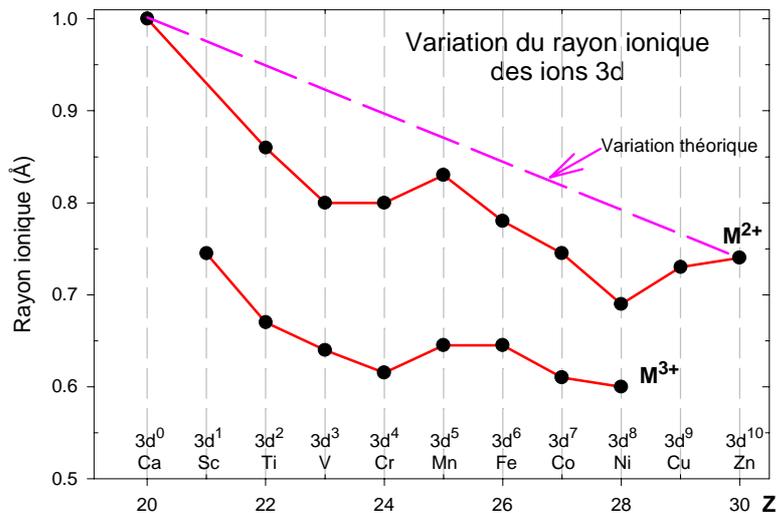
Rappels sur les éléments de transition

Série		Z	Eléments
1 ^{ère} série	3d	21 → 30	Sc → Zn
2 ^{ème} série	4d	39 → 48	Y → Cd
3 ^{ème} série	5d	57 → 80	La → Hg

Il y a 30 **éléments d** (Caractérise les éléments qui possède le sous niveau **d** partiellement rempli).

Discussion sur les propriétés générales.

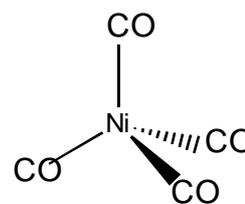
- Faible électronégativité χ : caractère électropositif donc caractère réducteur $\chi \approx 1.6$
- Potentiel redox $E_{M^{2+}/M}^0 < 0$ sauf pour Cu^{2+}/Cu
- Rayons covalents, métalliques, ioniques qui varient peu $r(M^{2+}) \approx 0.75 \text{ \AA}$
→ substitutions possibles des ions et des atomes (formation d'alliages).
- Températures de fusion élevée (sauf Zn) $>1000^\circ C$
- Métaux durs et conducteurs (Cu)
- Plusieurs degrés d'oxydation possibles
- Composés paramagnétiques, colorés $M = \sqrt{n(n+2)}$
- Complexes en coordinence [6] et [4]
- Les oxydes des degrés inférieurs (1 → 3) sont basiques : $MnO + H_2O \rightarrow Mn(OH)_2$
- Les oxydes des degrés supérieurs (6 → 7) sont acides : $CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2CrO_4$
- Degrés d'oxydation :
 - les plus courants +2 et +3
 - Degré +1 observé pour Cu, Ag, Au
 - Degré 0 observé pour les métaux carbonyles ou les composés "sandwich" (dans ces composés, le métal tend à adopter la structure électronique d'un gaz rare - 18 électrons de valence)
- Les rayons ioniques : ils sont sensibles au champ cristallin.
 - Normalement R_i décroît quand Z augmente (mauvais effet d'écran des électrons ajoutés pour une même couche: c'est le cas des ions Ln^{3+})
 - Pour des éléments d, les électrons des orbitales t_{2g} repoussent moins les ligandes que les électrons des orbitales e_g (qui sont dirigées vers le coordinat pour un octaèdre)
→ variation en 4 temps des rayons ioniques.



▪ Les métaux carbonyles

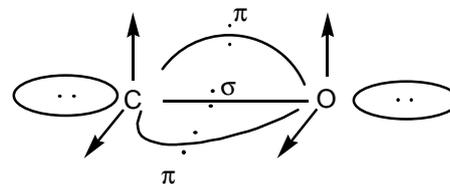
Exemple 1 : $\text{Ni}(\text{CO})_4$, nickel carbonyle : $\text{Ni} + 4\text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$ à 30°C et $P = 1\text{atm}$.

Ni	$3d^8 4s^2$	$(10e^-)$
4 CO	$4 \times 2e^-$	$(8e^-)$
		$18e^-$



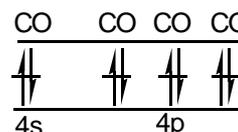
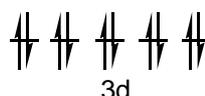
Rappel sur CO :

$10e^-$ de valence ; l'oxygène est plus électronégatif que le carbone, il retient son doublet, la liaison s'effectue par le carbone.



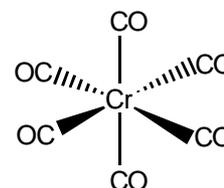
Etat de liaison: recouvrement d'une orbitale de Ni avec les orbitales de CO

Hybridation sp^3
composé diamagnétique



Exemple 2 : $\text{Cr}(\text{CO})_6$, chrome carbonyle

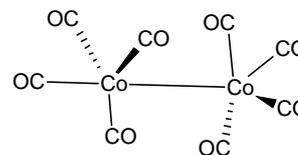
Cr	$3d^5 4s^1$	$(6e^-)$
6 CO	$6 \times 2e^-$	$(12e^-)$
		$18e^-$



Structure octaédrique, hybridation sp^3d^2 pour Cr, composé paramagnétique

Exemple 3 : $\text{Co}(\text{CO})_4$, cobalt carbonyle : composé paramagnétique

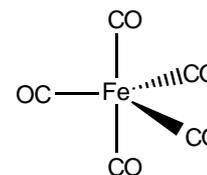
Co	$3d^7 4s^2$	$(9e^-)$
4 CO	$4 \times 2e^-$	$(8e^-)$
		$17e^-$



Il manque un électron, la molécule se dimérise en formant une liaison courte Co-Co $\rightarrow \text{Co}_2(\text{CO})_8$

Exemple 5 : $\text{Fe}(\text{CO})_5$, fer carbonyle $\text{Fe} + 5\text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_5$ à 180°C , 200 atm, liquide jaune

Fe	$3d^6 4s^2$	$(8e^-)$
5 CO	$5 \times 2e^-$	$(10e^-)$
		$18e^-$



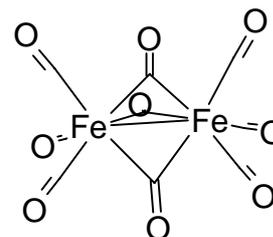
Hybridation dsp^3 , composé diamagnétique.

Il existe aussi les complexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ pour lesquels des liaisons Fe-Fe et des liaisons pont Fe-CO-Fe apparaissent.

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (solide brun) $2\text{Fe}(\text{CO})_5 \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}_2(\text{CO})_9 + \text{CO}$,
le fer est hybridé sp^3d^3

Fe	$3d^6 4s^2$	$(8e^-)$
$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}$	$1 \times 1e^-$	$(1e^-)$
$3\text{Fe} \leftrightarrow \text{C}$	$3 \times 1e^-$	$(3e^-)$
3 CO	$3 \times 2e^-$	$(6e^-)$
		$18e^-$

autour de chaque fer



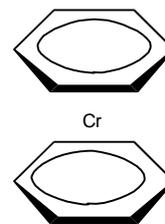
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (solide vert foncé) $\frac{3}{2}\text{Fe}_2(\text{CO})_9 \xrightarrow{\Delta} \text{Fe}_3(\text{CO})_{12} + \frac{3}{2}\text{CO}$, (on remplace un groupement $=\text{CO}$ par $=\text{Fe}(\text{CO})_4$ à partir du complexe précédent).

Dans tous ces métaux-carbonyles, le métal est entouré par 18 électrons de valence.

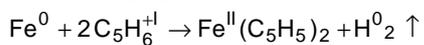
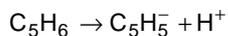
▪ Les composés "sandwich"

Exemple 6 : $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, chrome dibenzène

Cr	$3d^5 4s^1$	$(6e^-)$
$2\text{C}_6\text{H}_6$	$2 \times 6e^-$	$(12e^-)$
		$18e^-$



Exemple 7 : $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, fer II bicyclopentadienyl ou "ferrocène" dérivé du fer +II

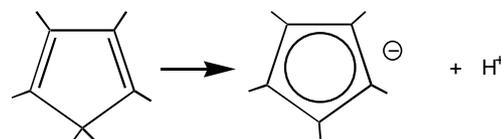


Composé solide :

$T_f = 172^\circ\text{C}$

Non attaqué par HCl ou NaOH à l'ébullition

Diamagnétique



Structure à $18e^-$

Fe^{II}	$3d^6$	$(6e^-)$
$2\text{C}_5\text{H}_5^-$	$2 \times 6e^-$	$(12e^-)$
		$18e^-$

Dans tous ces composés "sandwich", le métal est entouré par 18 électrons de valence.