

Philippe T. F. Foglia
Xiroupa X. D. inorga

7
Géométrie, isomérisie et orbitales des s-p-d-f
→ orbital

+ Effet Jahn-Teller

Bibliographie: - Cours Patrick Verdet

- Forster, tout-en-un Chimie PC/PC² chap 8

- Tout-en-un Chimie PC/PC², Ribeyre

- Inorganic Chemistry, Schriver & Atkins, Overton (chap 20) et 7

(- Molecular orbitals of transition metal complexes, Yves Jean)

(chap 2-3)

(- Orbital interactions in chemistry, T.A. Albright)

- Chimie 3, A. Buisson

- Physical inorganic chemistry, Kettle

I) Isomérisie et géométrie (Forster + cours P. Verdet)

chap 7 Atkins

4 ligands → Td (chiral ou non)

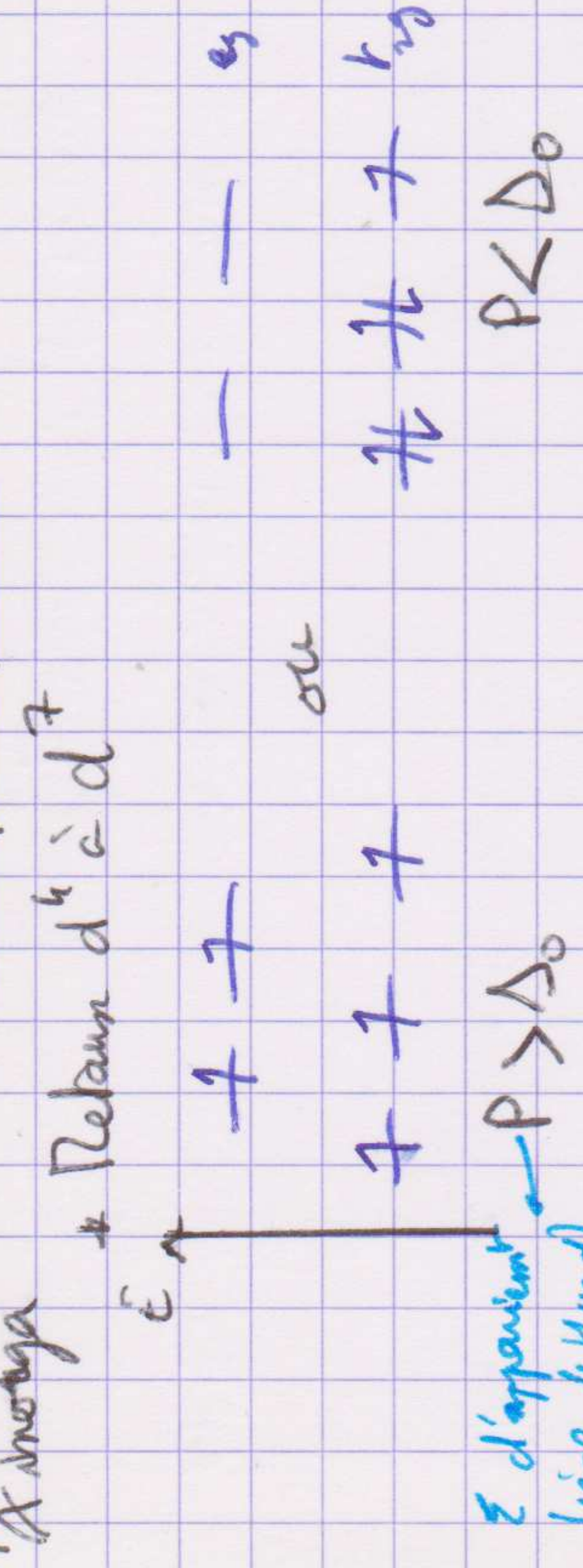
→ plan carré (plutôt métaux tardifs) → cis ou trans
(ex: PtCl₂(NH₃)₂)

5 ligands: - pyramide bipyramidale

→ bipyramide trigonale

6 ligands: - octaédrique → fac/mer
→ Λ/Δ

2) vide ATK
A. Merga



E d'appariement (régie de Hund)

Chp. pble = 3/5 spin
Chmp. fort = 6/5 spin

E) Facteurs influençant Δ₀ et P

Liégo → Série spectro: Δ₀: I⁻ < Br⁻ < S²⁻ < N³⁻, F⁻ < O²⁻ < MnO < NiO < CuO < CoO

Rq: Cette série ne peut pas être expliquée ac cette th.

o-deg d'ox du mét: ⊕ métal chargé → ⊕ Δ₀ grand

Ion central: Δ₀ → sur une ligne et en montant col.

o Géom: Δₜ < Δₒ (→ ⊕ de 1/2 spin en Td)

P: → en descendant col. (en orb. ⊕ diffuses)

F) Stabilité des spinelles (cf cours P. Vérot + Atkins p. 615)

G) Limites

→ Enplq prop essentiel r dues au mét. (magnétisme, couleur)

→ n'employ pas serie spectro (lié à nat. ligds); ne montre pas vraiment que glee = édifice stable; ni couleur certains glee (en TMO₄²⁻)

II) Orbitales du métal

(Atkins p. 674 chap 20)
Piboye chap 12 p. 505

On s'intéresse aux orb. d. par le suite.

IV) Th du champ cristallin (cours P. Vérot; Atkins)
(années 30 par Hans Bethe et J.H. Van Vleck)

A) Orig

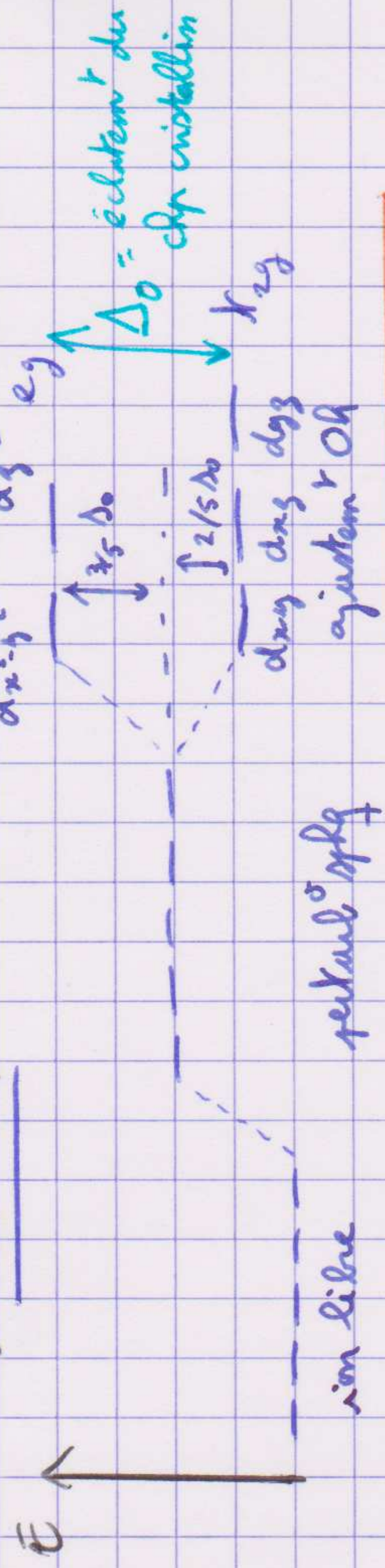
charges électrostatiques ponctuelles

→ interact ponct électrostat → mét. et ligds

→ Struct. e.g. d'pd geom glee car posit charges = imp.

o l. ponct iong (Ø de partage d'e⁻)

B) Env r Oh

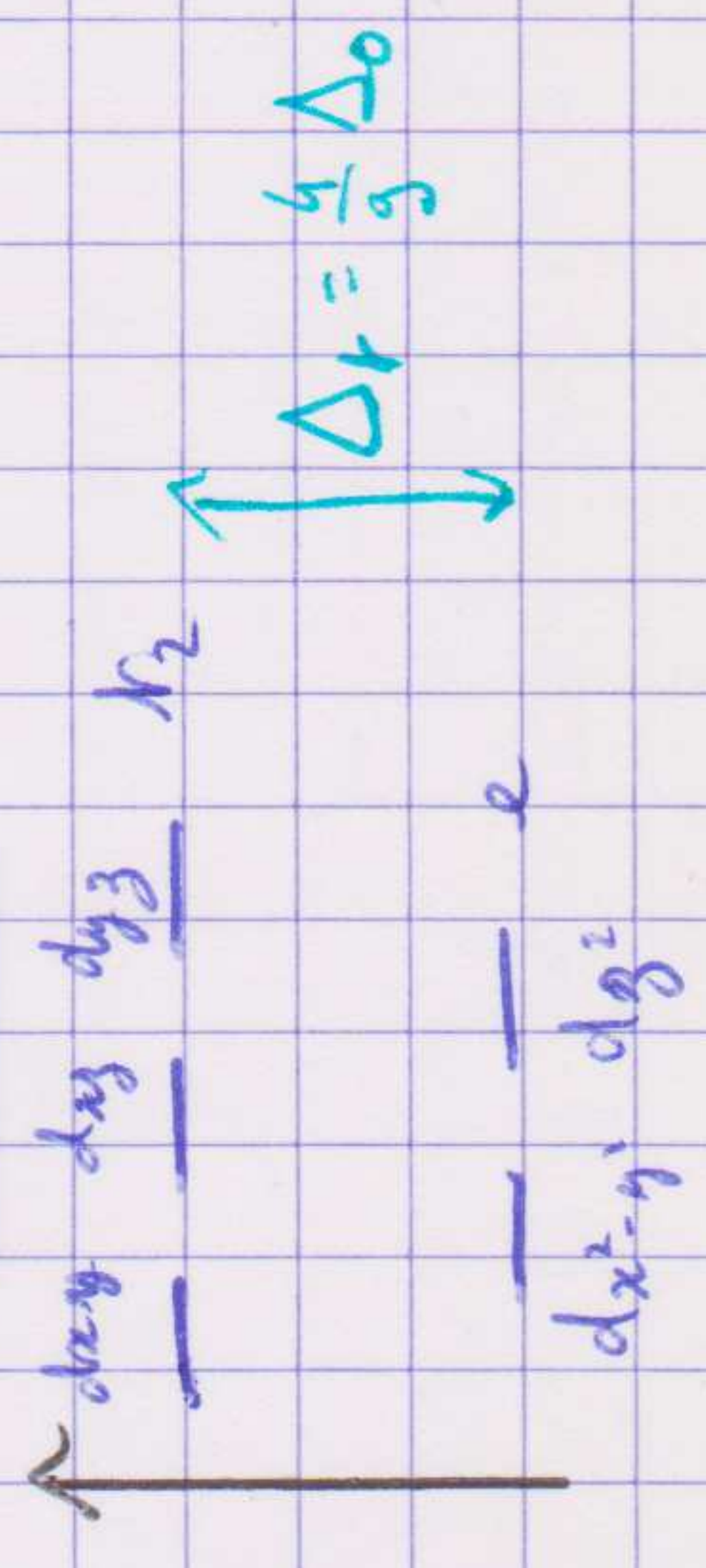


→ E de stabilité du chp cristallin: $E_{sc} = E_{oh} - E_{enplq}$

Rq: - Ac le diag, on a l'impression que glee ⊙ stable que l'ion libre

Mais il y a interact stab → mét. et ligd (ac. et base de Lewis) → R. chp ligd.

C) Env r Td



IV) Th. du chp de ligand (cours D. Veiot Atchim) + leçon Radleem

$en O_h$

A) Orbitales et sym

Métal: $nd \rightarrow T_{2g} \oplus E_g$ ($n+1)d \rightarrow A_{1g}$ ($n+1)p \rightarrow T_{1u}$)

Ligand: $\Gamma_{\sigma} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$ (Ribeyre p 510 in illustrat)

\rightarrow diag \rightarrow cf cours D.V.

$\rightarrow \Delta_o$ dpt nature σ/π -accept. / donneur cf cours D.V. + fiche ligands

B) Applications

* Explique serie spectre \rightarrow couleurs certains complexes

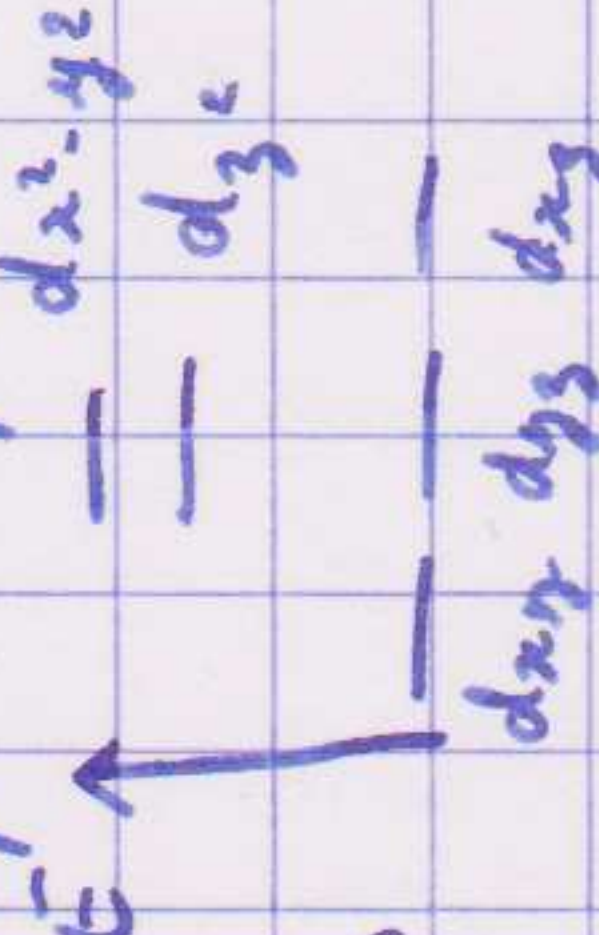
x Effet de donat (retro-donat) \rightarrow couleur MnO_4^-

\rightarrow activat de ptes \rightarrow catalyse (cf fiche réact. des ptes)

V) Effet Jahn-Teller (cours D.V.; Atchim p 481-482)

== qd des orb. dég. sont remplies asym \rightarrow déformat pour $\rightarrow E_{\text{synt}}$

par levée de dég. (ex: $Oh \rightarrow$ plan carré)



Rq: Nouv. transit possibles \rightarrow également ds spectre UV-vis. (ex: $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ et plan de Cu)

en @ cours D. Veiot: \rightarrow géom pyz base cœur hémoglobine

\rightarrow pseudo-totat de Berry.