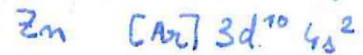
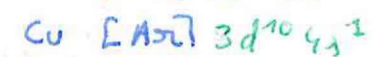
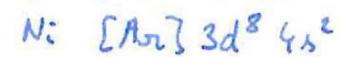
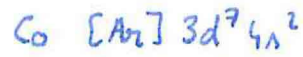
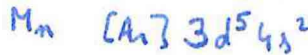
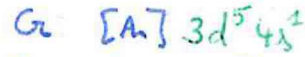
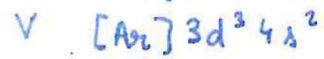
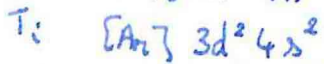
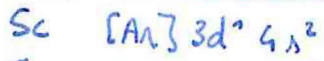


Chimie inorganique

Histoire = Werner (PN 1913) - 1^{er} §.

Élément de transition = les éléments qui possèdent une sous-couche d incomplète.
 ⇒ Zn / Ag pas des métaux de transition

Configuration électronique :



Propriétés :

- caractère métallique
- nombreux états d'oxydation (certains 0)
- colorés (sous forme de f)

- forment des complexes
- peuvent être paramagnétiques
- propriétés magnétiques.

La couleur du complexe dépend du ligand.

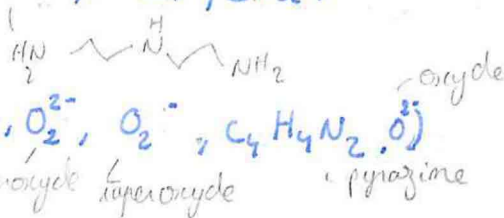
Complexe = édifice polyatomique constitué d'une ou de plusieurs entités indépendantes en interaction. L'énergie d'association est de l'ordre de la centaine de kJ/mol.

Complexe métallique = 1 cation métallique ⊕ plusieurs ligands anioniques ou neutres qui délocalisent une partie de leur densité électronique. = complexes de coordination
 métal = acide de Lewis ligand = base de Lewis

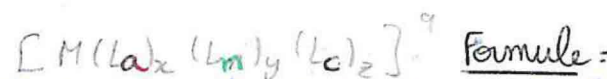
↳ tous σ donneurs, certains π donneurs, d'autres π accepteurs

Types de ligands

- Monodentés (F⁻, OH⁻, H₂O, CN⁻...)
- Bidentés (en = éthylène diamine H₂NCH₂CH₂NH₂, acac = acétylacétonate CH₃COCH(CO)₂CH₃, oxalate (ou) C₂O₄²⁻, phen, bipy, gly)
- polydentés (dien, trien, edta)
- pontants (OH⁻, O₂²⁻, O₂⁻, C₄H₄N₂O²⁻)
 procyde superoxyde pyrazine



Nomenclature



- On écrit le métal avec son degré d'ox. en chiffre romain en exposant.
- Puis ligands : **anionique**, **neutres** puis **cationiques** (par ordre alphabétique).
 Les ligands polyatomiques sont placés entre parenthèses.
- Encadré par des crochets, charge total en exposant.
- Contre-ions indiqués en dehors des crochets = après si ⊕ charge positive^t
 avant si ⊖ charge négative^t.

Nom =

- Ligands par ordre alphabétique
- multiplicité indiquée par un préfixe di, tri, quadri, penta, ou six, hepta, octa, nona, ou décade
- Nom du centre métallique → si t anionique on ajoute le suffixe -ate
- degré d'oxydation ajouté en chiffres romains entre parenthèses
- charge d'une entité de coordination en chiffres arabes

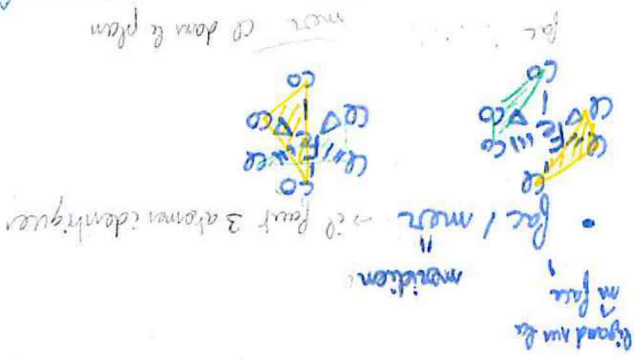
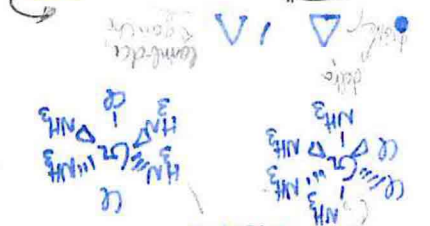
Ligands:

- * anioniques et organiques: - o fluore, hydruro, cyano, hydruro, NO₂ nitro ou nitro
- * neutres: conventionnellement sans nom sauf:
 - H₂O aqua
 - NH₃ ammine
 - CS Carbonylsulfure
 - NS Nitrosylsulfure
 - NO nitrosyle
 - CO carbonyls

* caténiques: gardent leur nom

• Nom =

- ca: ligands de m type sont au des noms adjacents
- ca / caum
- ca / caum



→ Dans quel sens tourner l'axe pour décrire l'octaèdre

Coordination: nombre de liaisons effectuées par l'atome central.

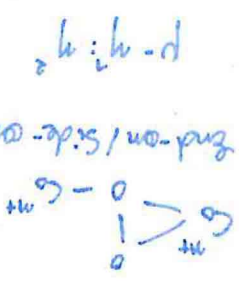
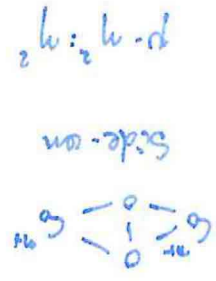
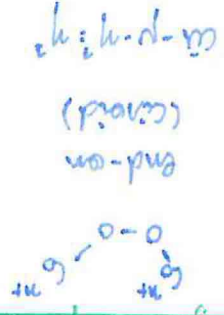
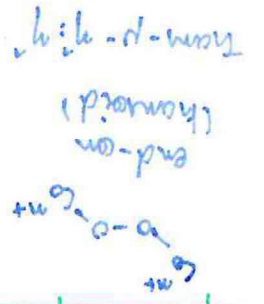
Chélation: Un même métal se lie à un ligand par plusieurs atomes différents non contigus (dentaire, notation K) = site de coordination sur le ligand entier

Haptite:

Coordination d'un groupe d'atomes contigus d'un ligand à un atome central = nombre d'atomes en jeu sur un site de coordination

(η)

Haptite pour les ligands pontants:



η², η³, η⁴, η⁵, η⁶, η⁷, η⁸, η⁹, η¹⁰, η¹¹, η¹², η¹³, η¹⁴, η¹⁵, η¹⁶, η¹⁷, η¹⁸, η¹⁹, η²⁰, η²¹, η²², η²³, η²⁴, η²⁵, η²⁶, η²⁷, η²⁸, η²⁹, η³⁰, η³¹, η³², η³³, η³⁴, η³⁵, η³⁶, η³⁷, η³⁸, η³⁹, η⁴⁰, η⁴¹, η⁴², η⁴³, η⁴⁴, η⁴⁵, η⁴⁶, η⁴⁷, η⁴⁸, η⁴⁹, η⁵⁰, η⁵¹, η⁵², η⁵³, η⁵⁴, η⁵⁵, η⁵⁶, η⁵⁷, η⁵⁸, η⁵⁹, η⁶⁰, η⁶¹, η⁶², η⁶³, η⁶⁴, η⁶⁵, η⁶⁶, η⁶⁷, η⁶⁸, η⁶⁹, η⁷⁰, η⁷¹, η⁷², η⁷³, η⁷⁴, η⁷⁵, η⁷⁶, η⁷⁷, η⁷⁸, η⁷⁹, η⁸⁰, η⁸¹, η⁸², η⁸³, η⁸⁴, η⁸⁵, η⁸⁶, η⁸⁷, η⁸⁸, η⁸⁹, η⁹⁰, η⁹¹, η⁹², η⁹³, η⁹⁴, η⁹⁵, η⁹⁶, η⁹⁷, η⁹⁸, η⁹⁹, η¹⁰⁰

chimie de coordination = science des interactions entre un métal et des ligands organiques ou inorganiques.

chimie organométallique : étude de composant chimique au moins une liaison carbone / métal.
d'un composant organique

Chimie organométallique = Métal = apporte tous ses e^- de valence -

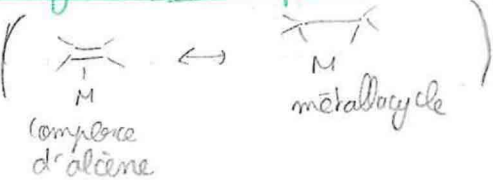

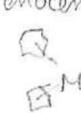

Décompte formel d'électrons = formalisme de Green :

nombre d' e^- non liés = $NENL - n_M - n_X - q$
On considère les ligands neutres.

- Ligand L = donne $2 e^-$. Liaison covalente dative $M \leftarrow L$
 PR_3, CO, C_2H_4
 (molec. neutre)
 - Ligand X = donne $1 e^-$. Liaison covalente $M-X$ "oxydation"
 H, Cl, R (radicaux), CN
 - Ligand Z : donne $0 e^-$. Liaison dative $M \rightarrow Z$
 BF_3 (aide de Lewis)
- coordination = nbre de ligands autour du métal
 $C = n_X + n_L$

Règle des 18 électrons = les d forment $6 \oplus$ souvent des structures à $18 e^-$.
 → décompte covalent : métaux gardent leur e^- / apport d'un e^- par X et 2 par L. On soustrait la charge de l'édifice.

Principaux types de complexes organométalliques :

- Complexes avec des alcènes (π-syndonation)

 (complexe d'alcène) métallocycle
 - Complexes avec hydrogènes :
 Si le H est riche en e^- et donne de la densité électronique à l'orbitale σ^* , la liaison H-H peut se rompre et donner lieu à des liaisons M-H. → 2 hydrogènes, liaison covalente au H-H
 - Complexes avec carbonyles
 - Complexes Sandwich (ferrocène) 
 - Métallocènes coudés 
 - Métal - Carbone :
 carbène de Pettit, C électrophile 
 carbène de Schrock, C nucléophile (X_2)
 carbène de Fischer, C électrophile
- $Fe(II), Mo(0), Cr(0)$ π accepteur substitués π donneur
 → $Ti(IV), Ta(V)$ ligand π donneur

Analogies isolobales

2 fragments sont isolobaux si ils ont le même nombre d'orbitales frontières, le même nombre total d'électrons dans ces orbitales frontières, les propriétés de symétrie et la forme de ces orbitales.

Types de réactions

Coordination / décoordination d'un ligand, Substitutions (effet trans = cinétique),
 influence trans: Remédynamique / Inertion (migration en cis) / élimination,
 Attaque nucléophile sur les ligands coordonnés, oxydation / réduction,
 addition oxydante / élimination réductrice. (R primaire < R secondaire < R tertiaire)
 (F < Cl < Br < I)

Réserve les types catalytiques Riteriques.

Théorie du champ cristallin

est un modèle purement électrostatique: les ligands sont considérés comme des charges ponctuelles qui perturbent la structure électronique de l'ion libre. on considère les orbitales d du métal et on regarde l'effet de l'environnement des ligands sur les énergies de chacune.

Conséquences:

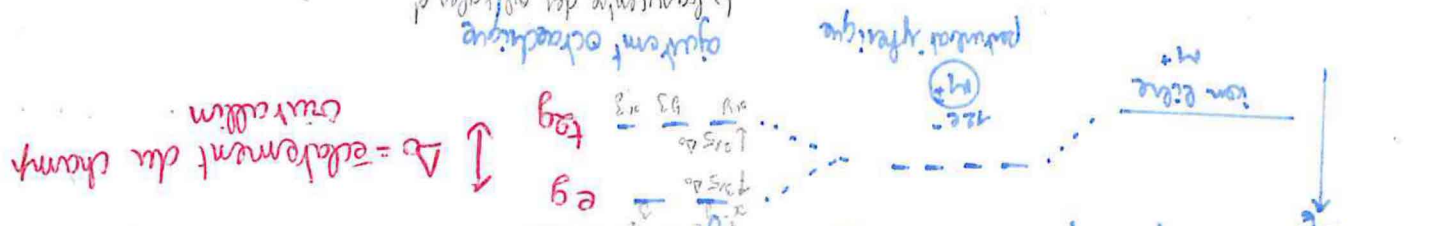
- la liaison métal-ligand est purement ionique (pas de partage d'é entre M et L)
- la structure électronique du complexe dépend de sa géométrie.
- les propriétés des ligands ne sont pas prises en compte.
- Théorie bien adaptée pour expliquer les phénomènes dus au métal mais pas ceux dus au ligand (ex: Mn^{2+} , Fe^{2+})

Ces d'un métal dans un environnement de géométrie Oh:

Repartition de l'ion libre en 5 états: 1) Répartition sphérique

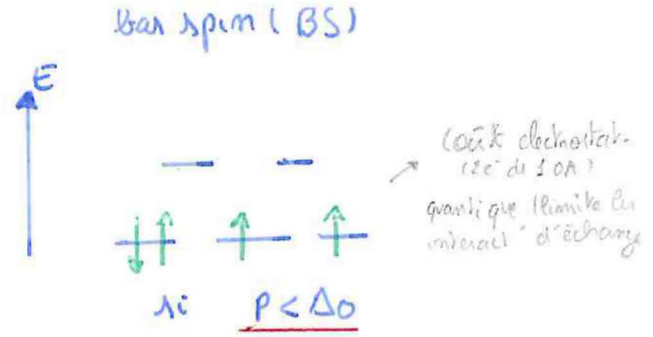
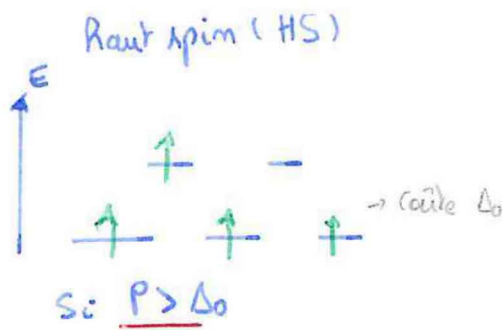
et l'écart entre les orbitales d est nul. On obtient 5 orbitales d dégénérées. On obtient 5 orbitales d dégénérées à l'inverse de ce qui se passe dans les géométries Oh.

Le réajustement par rapport aux axes de dégénérescence:



Énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC): $ESCC = E_{\text{Oh}} - E_{\text{libre}}$

Placement des e⁻: Pour des configurations d⁴ à d⁷: 2 configurations possibles.



avec P = énergie d'appariement ($P > 0$) (électrostat et quantique)

Facteurs influençant Δ_0 :

- Nature du ligand = série spectrochimique (empirique)
 $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^- < F^- < O^{2-} < H_2O < NCS^- < py, NH_3 < en < bpy < phen < NQ_2 < CN^- < C_6H_6$
 σ donneur, π donneur < σ donneur < π donneur < σ donneur π accepteur → $\Delta_0 \nearrow$
- Degré d'oxydation du métal
 ⊕ le degré d'oxydation est élevé ⊕ Δ_0 est important. explication = métal ⊕ chargé → ligand ⊕ près → déstabilisation des orbitales sont ⊕ fortes.
- Nature de l'ion métallique
 $\Delta_0 \searrow$ qd on monte sur une colonne et diminue sur une ligne (+ fer ↘)
- Géométrie autour de l'ion métallique =
 $\Delta_0 \searrow$ en géométrie Td qu'en Oh. comportement haut spin généralement observé en géométrie Td.

Facteurs influençant P

- $P \searrow$ sur une colonne (orbitale d ⊕ diffusées ⇒ répulsion électrostatique entre les e⁻ ↘)

Limites de la théorie

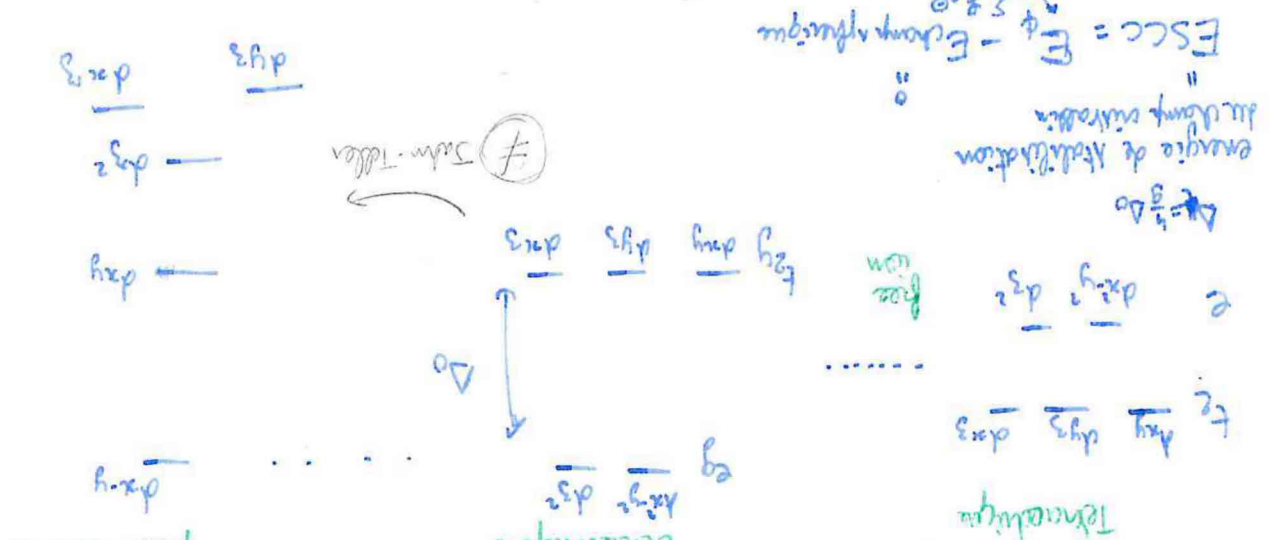
- Déséquilibre entre décrit métal / ligand ne permet que de décrire les propriétés dues au métal.
- Explique pas la série spectro.
- D'où vient la stabilité des f ?
- N'explique pas les couleurs des f. ⇒ passer à la théorie du champ des ligands.

Cas d'un métal dans un environnement de géométrie Td

- Les ligands ne pointent plus vers les axes du repère, mais entre les axes.
- Par rapport à une perturbation sphérique, les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont stabilisées alors que les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} sont déstabilisées.
- Plus d'étiquette g car le f n'est plus centrosymétrique.
- Paramètre du champ cristallin: $\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_0$ → déstabilisation moindre car interactions non colinéaires avec les liaisons.



Géométrie Tol OH, plan coord.



étude de la stabilité des spinelles

Spinelles : comparer de formule $A_2B_2X_4$ avec

- X = oxygène
- A = métal divalent
- B = métal trivalent

⇒ les atomes d'O. forment un réseau cc et les ions métalliques se répartissent entre les sites tétraédriques et octaédriques.

- Spinelle divalente : les ions A occupent $\frac{1}{2}$ des sites tétra et ions B $\frac{1}{2}$ sites octa
- Spinelle mixte : mixité des ions B occupent $\frac{1}{8}$ des sites tétra. 7 autres $\frac{1}{4}$ sites octa.
- Ions H occupent $\frac{1}{4}$ sites octa.

"Tout système moléculaire ayant un niveau éc. pair se dégrade généralement en un état d'octa"

Théorie du champ de ligands

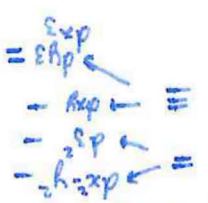
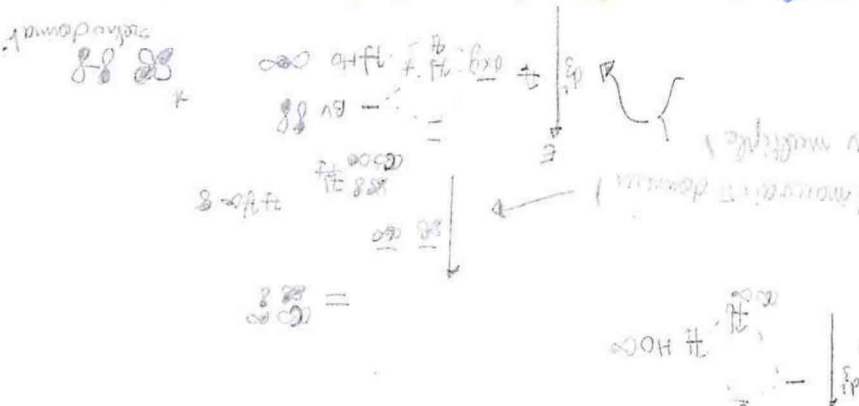
quand un cote π agandi. le cote en face opposée ⇒ on peut mesurer l'activation d'une réaction en jouant sur les ligands en opposition de celui qui nous intéresse.

type de ligands

- donneurs π donneurs : OH⁻, H₂O, C₂, Br⁻, I⁻
- donneurs π accepteurs : CO, CN⁻
- π uniquement : pentammine, etc.

Diagramme moléculaire

l'hybridation des orbitales d du complexe avec les sp du ligand permet d'avoir un $\Delta_0 = 3$ permet d'avoir des transitions optiques autorisées.

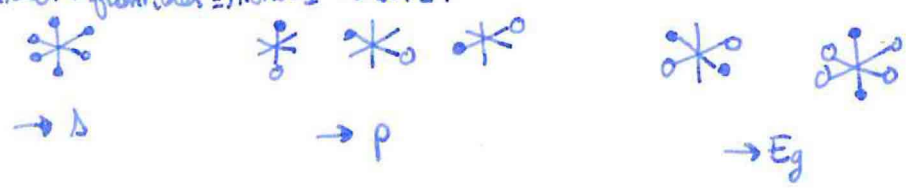


Théorie du champ de ligands

Théorie des groupes =

OA du métal = $4s, 4p, 3d$ (nd, (n+1)p, (n+1)d) | car OA de ψ non plane en énergie \rightarrow symétrie O_h
 OM ligands = \rightarrow OA \rightarrow Γ invariant. ($\Gamma_{tot} = \Gamma_{inv} \otimes \Gamma_{lig} = \Gamma_{inv}$)
 orbitales frontières \Rightarrow HOMO-1 \rightarrow LUMO+1

A_{1g}
 $t_{2g} \oplus e_g$
 $(n+1)p$ A_{1g}
 $(n+1)p$ T_{1u}

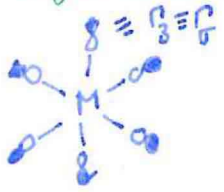


t_{2g} non liantes e_g antibliantes développées sur la ligand.

\hookrightarrow puces métalliques

σ donneur $\Gamma_{\sigma} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$
 (A) (P)

Ligands avec effet π :

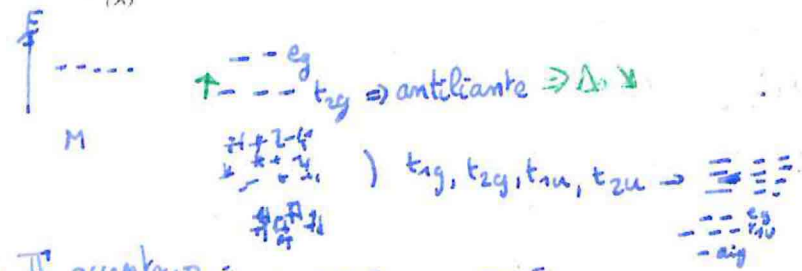


Pour les π :

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{inv} \otimes \Gamma_{xy,z} = \Gamma_{\pi} \oplus \Gamma_{\pi} \begin{matrix} x,y \\ z \end{matrix}$$

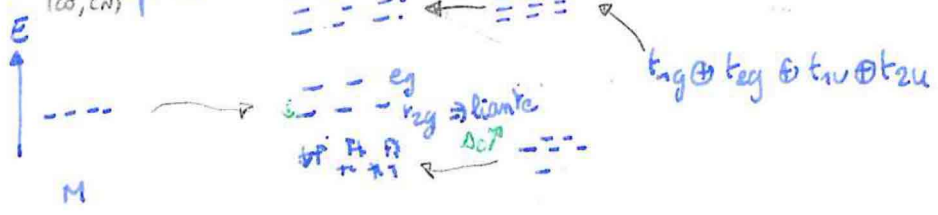
$$\Rightarrow \Gamma_{\pi} = T_{2g} \oplus T_{2g} \oplus T_{1u} \oplus T_{2u}$$

Cas π donneur:

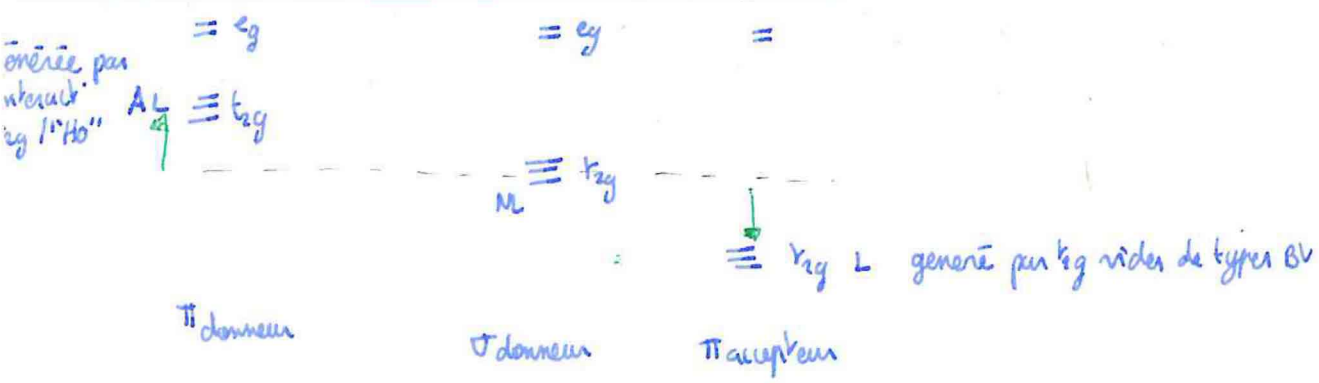


\rightarrow explique l'ordre des halogénures dans la série spectro: \oplus le ligand est électro-négatif
 \oplus ses orbitales p sont basses en énergie
 ($\Delta_o I < \Delta_o F$)

Cas π accepteur:



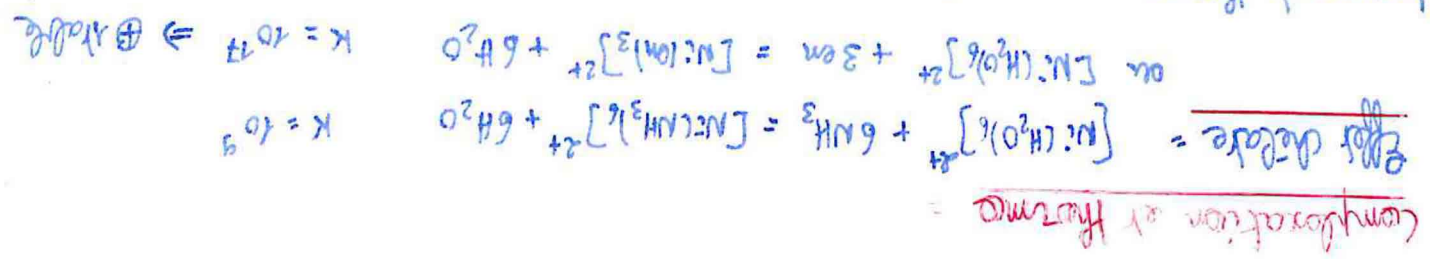
Résumé et rationalisation de la série spectro.



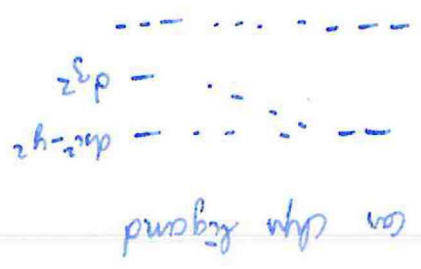
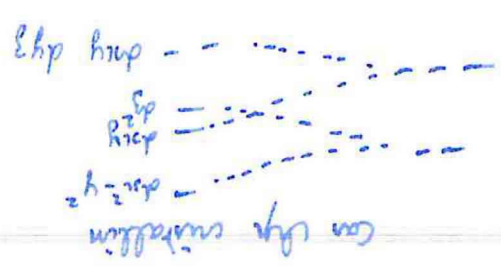
Effet macroscopique = \oplus d'atomes dont au \ominus 3 ont des propriétés coordonnées
 macroscopique les atomes = \oplus d'atomes que leur homologues polydentates
 Argument = terme entropique \approx égal mais terme enthalpique \oplus favorable pour la macroscopie = la
 coût énergétique pour performer le ligand a déjà été payé en amont \Rightarrow origine enthalpique.

Argument microscopique : ligand chélatant \pm pma : si une extrémité se décoordine, l'autre le
 maintient proche du métal \Rightarrow recoordination favorisée.
 utilisation de l'effet chélate pour performer les ligands dans une position isolée pour former des
 macroscopie = effet template.

Argument thermodynamique = avec un ligand monodentate = valeur d'entropie faible
 avec ligandate S^\ddagger ($4 \text{ à } 7 \text{ mdeg.}$)



Autres ramifications à part d-d = $\text{ligand} - \text{ligand} > \text{ligand} - \text{métal} > d-d$.
 nombre de charge \uparrow
 nombre # de l'n \uparrow
 règles de Koster ($\Delta E \pm 1, \Delta S = 0, \Delta S = 0, \text{gan.}$)
 dpt sym. gan.)



Diagrammes de Tanabe-Sugano

que d-d pas transfert de charge.

Les diagrammes de Tanabe-Sugano sont des diagrammes de corrélation. Ils vérifient la théorie du champ cristallin et le paramètre de Racah (combinaison d'intégrales de Slater pour évaluer la répulsion électronique entre les e- pour une config. dⁿ).

$$E_{50} = -\frac{2}{5} [5S(7-1) - 11(7-1) - 5S(7+1)]$$

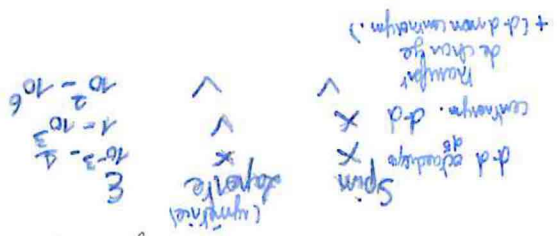
$$H_{50} = 27S$$



à l'origine des bandes: (construit)

- espèces chromatophores opa / ou légères
- transitions d-d ou f-f
- transfert de charge ligand/métal
- centre ion
- d-d interdire d'absorption mais BO optem.

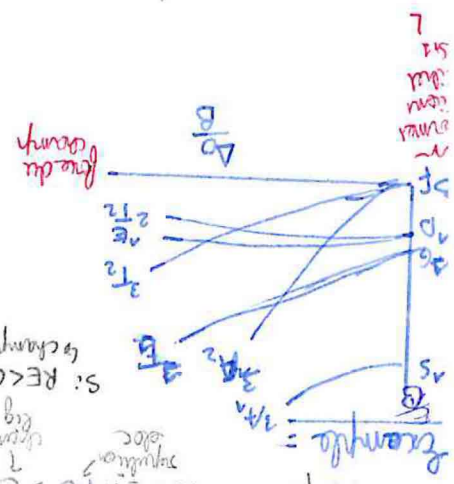
Eléments de la note: / notation de la note: 3 paires de caractères unko-symétriques



$$m_i = \frac{e^{iR_i}}{10^i} = \frac{e^{i(10-e)^i}}{10^i}$$

Nombre de paires liées (par de coex)

nombre d'e- pour l'atome considéré



des termes spectraux se classent du ⊕ à l'atome au ⊖ à l'atome = - cours de S ⊕ à l'atome ou ⊖ à l'atome - termes cour de S identique: à L ⊕ ⊕ à l'atome

Transitions autorisées sont celles entre les mêmes spins. Quand il y a une coupure au milieu du diagramme elle correspond à une transition d'atome.

des paramètres de Racah sont notés A, B, C avec C ≤ 4B et A constante pour une config. électronique donnée ⇒ on utilise que B. B ≪ B0 = constant B ≪ B0 = imbrication conque.

certains lignes sont insérées à cause du mélange de termes de même type de symétrie. Les énergies des termes sont exprimées en partant E0 en fct de Δ0, paramètre de Racah. L'énergie de séparation de chaque terme d'une configuration est empirique l'éclaire et partiel de la spectroscopie atomique en prise gorge.

des termes de même énergie obéissent à la règle de non-croisement = si l'augmentation du champ de ligand provoque le rapprochement de 2 termes, ceux-ci ne se croisent pas mais s'éloignent à nouveau.

on décompose dans un cas avec que rotation ou: caractérisée avec à une notation d'angle φ par un moment L. $X_i(L) = \frac{\sin(L+\frac{1}{2}\phi)}{\sin(\frac{1}{2}\phi)}$

Diagramme d'angle = corrélation d'hyperfine / faible - (eq) = "ég d'hyperfine de 3/2 Δ0 → partie de 1/2 Δ0 = 0,8 x 1/2"

Géométrie des complexes

→ étude par spectroscopie Raman

La géométrie des complexes est liée à : la géométrie des ligands, le remplissage électronique, le spin, la taille de l'ion métallique face à la taille des ligands, la répulsion stérique des ligands (VSEPR), l'interaction ligand-ligand, le packing (interaction).

Différentes géométries possibles :

- ML₂ = 1 ligand très encombrant, linéaire
- ML₂ = linéaire ou courbé
- ML₃ = trigonal plan
- ML₄ = Plan carré ou tétraédrique.

- ML₅ = bipyramide à base trigonale ou pyramide à base carrée
- ML₆ = octaèdre
- ML₇ ... ML_n

Effet Jahn-Teller :

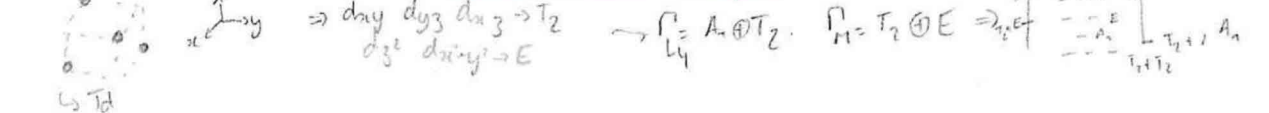
On part d'un complexe (stabilité) ⇒ les orbitales complexes.  et on éloigne 2 des ligands (⇒ on éloigne des charges donc on se sépare donc selon le remplissage on stabilise ou pas le complexe).

On partant du Fe au cuivre Δ₀ donc ↓ ⇒ la couleur change !
 ex : $d_{z^2} \uparrow \uparrow$ $4 d_{x^2-y^2} \uparrow$ → $d_{z^2} \uparrow$ $d_{x^2-y^2} \uparrow$ (2e- stable et 1 déstabilisé et les autres sont les autres ⇒ stable éloigné)

→ ... (conservé l'é global)

Les 2 paramètres importants sont : la configuration électronique d'ion métallique et les orbitales (libres ou anti) concernées
 ↳ elongat si eg partiellement remplies / compression si d₃ ou d₂

Géométrie ML₄ = Plan carré vs tétraédrique



Voilà exco.
 → on cherche à former des cycles à 5 ou 6 centres car favorable enthalpiquement et entropiquement

Magnétisme et spin

Système paramagnétique vs diamagnétique

Paramagnétique = attiré par les aimants = ions/atomes métalliques, radicaux organiques.
 Diamagnétique = repoussé par les aimants = la plupart des molécules organiques.
 Au niveau moléculaire, les courants sont générés par les mouvements orbitaux de spin
 Le paramagnétisme vient des électrons non appariés. Chaque e⁻ a un moment magnétique de spin ou un moment angulaire orbitaire.

Chaque e⁻ → $\vec{\mu}_{\text{spin}} = \mu_B (\vec{H} + \vec{M})$ (rotation de l'e⁻ autour du noyau)
 diamagnétique = $\mu_B (1 + \chi_M) \vec{H}$ et $\vec{m} = \frac{d\vec{M}}{d\vec{H}} = \frac{1}{\Delta H} \sum \mu_B$ moment mag. (A m² mol⁻¹)
 avec Balance de Gouy / d'Evans, surtout pour chp faible.
 ↳ s'obtient par spectroscopie RPE ou mesure de $\chi = f(T)$.
 unités = cgs

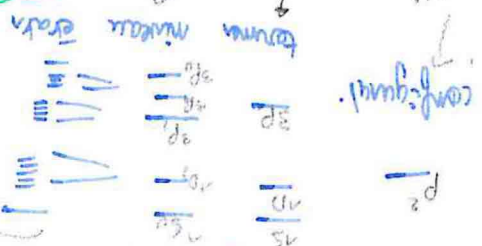
susceptibilité magnétique X

 Capacité d'un solide à l'aimantation pour l'achèvement d'un chp mag. H.
 Pour H faible : $M = \chi H$

$$\chi = \frac{\Delta M}{\Delta H}$$

Effet d'un champ magnétique

champ mag ext



11-5 HHe
 écartement de l'écartement
 écartement par centre

niveau écart
 effet Zeeman
 écartement par centre

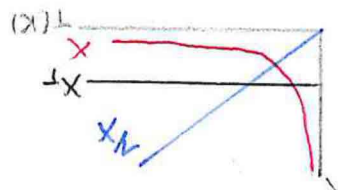
pour revenir le niveau de minimum -> écartant que de 5 / 11.511 à 11.51

Magnétisme moléculaire

loi de Curie = composition paramagnétique :

$$\chi = \frac{M}{H}$$

$\chi = \frac{1}{C}$ - loi de Curie



Langmuir = chaque atome est porteur d'un moment magnétique. Sous l'effet d'un champ magnétique H, les moments tendent à s'orienter parallèlement, mais cette orientation est contrariée par l'agitation thermique qui tend à les séparer uniformément.

Avec distributeur de Boltzmann :

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT}$$

$N = N_A$ k : de Boltzmann μ : moment magnétique effectif de l'atome ou de l'ion.

Magnétisme composé moléculaire

$$\chi = \frac{S(S+1)}{3H}$$

mesure valeur

contribut diamagnétique

Tableau de Pascal

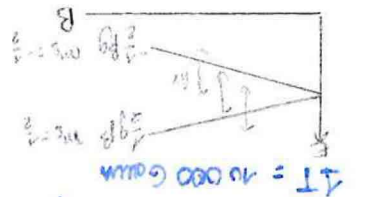
$$\chi = \sum \chi_i + \frac{1}{2} \chi_{sp}$$

l'atome

contribut paramagnétique
 équation de Van Vleck

Effet Zeeman pour un électron

Effet d'un champ magnétique sur $S = \frac{1}{2}$.



pour un composé moléculaire :

Centre moléculaire avec n électrons non appariés = état fondamentalement $S = \frac{n}{2}$

Pour AT perturbation Zeeman 21 cm⁻¹.

de bande de l'atome
 de l'atome
 de l'atome

$$\Delta E = g\mu_B H$$

de l'atome
 de l'atome
 de l'atome

$$H_{Zeeman} = g\mu_B H S_z$$

Modèle d'Heisenberg :

$$H = -J S_1 S_2$$

$$S = 1/2, 1, 3/2, \dots, 5/2$$

Formule de Van Vleck

Permet de étudier la variation de X en fonction de T. $E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)}H + E_m^{(2)}H^2 + \dots$

A chaque niveau on associe un moment magnétique $\mu_m = -\frac{\partial E_m}{\partial H}$

Moment magnétique total = $M = N \mu_m e^{-\frac{E_m}{k_B T}}$

Approximations:

1) $\mu_m = -\frac{\partial E_m}{\partial H} = -E_m^{(1)} - 2E_m^{(2)}H \dots$

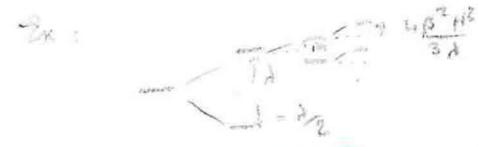
2) si H suffisamment faible $\frac{H}{k_B T} \ll 1 : \exp(-\frac{E_m}{k_B T}) \approx e^{-\frac{E_m^{(0)}}{k_B T}} (1 - \frac{E_m^{(1)}H}{k_B T})$

$$M = \frac{N_a \sum (-E_m^{(1)} - 2E_m^{(2)}H) (1 - (E_m^{(1)}H/k_B T)) e^{-\frac{E_m^{(0)}}{k_B T}}}{\sum (1 - (E_m^{(1)}H/k_B T)) e^{-\frac{E_m^{(0)}}{k_B T}}}$$

Conditi exp pour H=0, M=0 si $\sum E_m^{(1)} e^{-\frac{E_m^{(0)}}{k_B T}} = 0$ composé ne conserve aucun moment mag. permanent d'où =

On ne conserve de M que les termes linéaires en H et on exprime la susceptibilité magnétique X selon $X = \frac{M}{H}$ on obtient la formule de Van Vleck =

$$X = \frac{N_a \sum [(E_m^{(1)})^2 / k_B T - 2E_m^{(2)}] e^{-\frac{E_m^{(0)}}{k_B T}}}{\sum \exp(-\frac{E_m^{(0)}}{k_B T})}$$



$$X = \frac{N_a \beta^2}{3k_B T} \left[\frac{8 + (3x-8)e^{-\frac{3x}{2}}}{x(2 + \exp(-\frac{3x}{2}))} \right]$$

En pratique = $\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B T X}{N \beta^2}} \rightarrow X = \frac{N}{k_B T} \frac{\sum (E_m^{(1)})^2}{n}$

$\mu_{eff} = g \mu_B \sqrt{S(S+1)}$ or $\mu_{eff} = \sqrt{N(N+2)}$

$x = \frac{J}{k_B T}$

Classement des matériaux magnétiques

• Diamagnétique : $X < 0$ de 10^{-4} à 10^{-6} faible

• Paramagnétique : $X > 0$ de 10^{-3} à 10^{-7} modérée
Atomes ont un moment magnétique orienté aléatoirement.

→ il faut Moiréale aux pin $\neq 0$. → $X = \frac{C}{T}$

• Ferromagnétique : $X > 0$ de 10^4 à 10^6 élevée

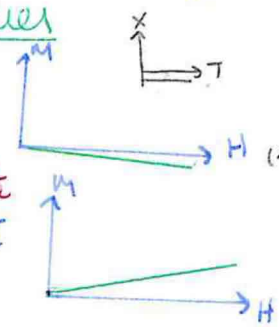
Atomes ont des momt mag. alignés. β du champ appliqué

• Antiferromagnétique : $X = 10^{-6}$ (faible) $X > 0$

Atomes ont des moments alignés en // et anti // - Interact entre spins non négligeables. oxydes, céramiques, solides orga.

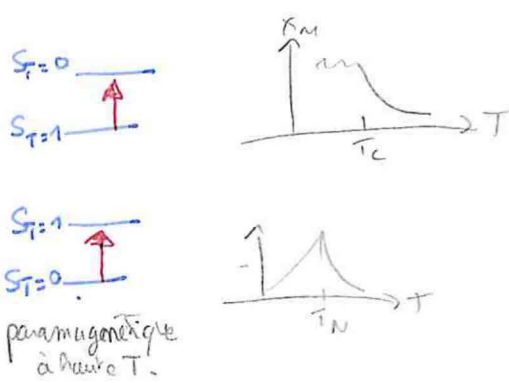
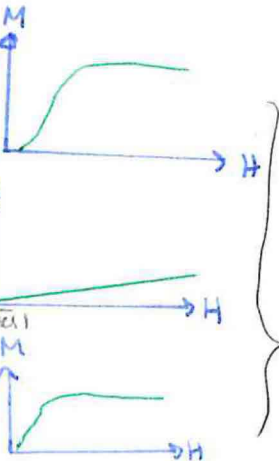
• Ferri-magnétique : BaO_6, Fe_2O_3 $X \sim 3$ $X > 0$ faible (dép. des ch.)

Les atomes ont des moments mag. anti // alignés



→ toujours présent car les e^- s'opposent toujours au chp mag. imposé. (mais faible).

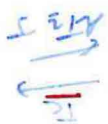
→ T une de l'agitation $k_B T \Rightarrow$ décroît $\Rightarrow X_M \propto \frac{1}{T}$



Interaction magnétique = interaction d'échange

La notation magnétique s'ordonne à la température de Curie T_c .

Séde ordonné magnétique pour $T < T_c$



Séde paramagnétique

$T > T_c$

Interaction entre spins plus faibles

Composés stels

Types magnétiques: $S_A \neq S_B$ FM ou AM ou $S_A = S_B$ FM

X M T X M T

$S_A = S_B$ AFM

X M T

Interaction entre dimères

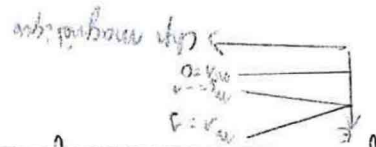
Couplage antiferromagnétique entre dimères $S' < 0$, $|S'| \ll |S|$

$S_A = S_B$ AFM X M T

$S_A \neq S_B$ FM ou AM ou $S_A = S_B$ FM X M T

Valours de g différents

Effet du ZFS (Zero-Field Splitting = dédoublement à champ nul)



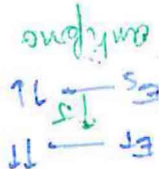
ZFS
 $S=2$
 $S=1$
 $S=0$



Echange entre les centres paramagnétiques = J

orthogonale

Recouvrement



$S = \text{total spin}$
 $S = 2$ BM isolés

Interaction d'échange entre les centres paramagnétiques = J

Super échange = interaction à travers un pont diamagnétique

Basin II

Basin II

L'échange s dépend de la nature des ions, du type de pont.

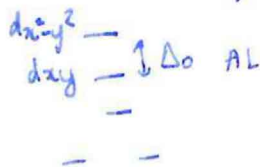
$\text{OH} < \text{OH} < \text{O}^2-$

$S = 20 - 50 \text{ cm}^{-1}$
 $S = 180 - 450 \text{ cm}^{-1}$

Catalyseurs

Structure électronique

Métaux nobles : Ru, Os, Rh, Pd, Pt ... 16 e⁻ plan carré



dx_{xy} et dx_{2-y2} hautes en énergies mais dernière orbitale disponible
 ⇒ échange de ligands labiles possible (stabilisation dans les 2 cas : 18 e⁻ ou Δ_o)

Métaux pauvres : Δ_o faible : peuplement d'orbitales antiliantes des ligands possible jusqu'à 20/22 e⁻.

Taille des ligands influence la réactivité.

Liaison carbone-métal

on calcule un pourcentage d'ionicté :

$$\% \text{ ionique} = 1 - e^{-\frac{(x_c - x_m)^2}{x_c + x_m}}$$

Paramètres catalytiques

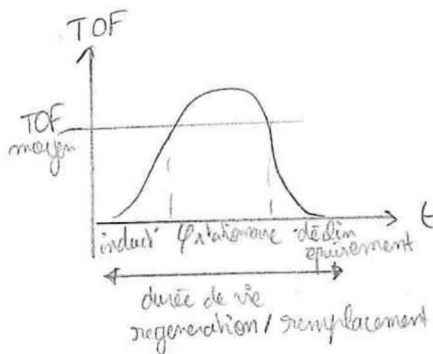
Activité = quantité de produit formé par unité de catalyseur et par temps en industrie
 g · g⁻¹ · s⁻¹.

Turnover frequency (TOF) = nombre de cycles effectués par le catalyseur pendant 1 s.

Δ pas des constantes.

TOF moyen = avec des Pt : TOF ~ 10⁻² à 10² s⁻¹
 avec des enzymes : TOF ~ 10⁴ à 10⁶ s⁻¹

$$\tau_{cat} = \frac{TON}{TOF_{moyen}} \quad \text{nbre de cycles réalisables}$$



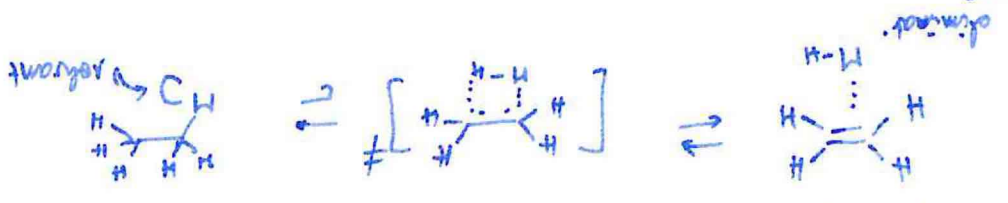
Sélectivité

Surface spécifique : propre à la catalyse hétérogène
 nbre de sites catalytiques / g
 surface en m²

Charbon actif = 100 m²/g

Silice Laurent = 1000 m²/g

Insertion - migration / β -élimination



Favorise pour métaux riches en e^- (Ni)

Insertion - migration = favorisée pour des métaux pauvres (Ti, Zr)

Remarque = diagramme d'ergie = approche champ faible.
 On applique la particularité due à la population e^- qui varie du champ des ligands.
 au d -niveau, mais répère contraction à Tansite-Sugano où il y a une évolution.

On pose β = paramètre spectroscopique : $\beta = \frac{B_{compté}}{B_{ion libre}}$
 $\beta \rightarrow 1$: ionique (e^- du métal se comportent comme dans e^- ion libre)
 $\beta \rightarrow 0$: covalente.

Diagramme d'ergie supériorité l'énergie des d niveaux en d^0 de la force du champ.
 β supérieurs pour rétroducteur et octaédrique et analogie e^- kcal.

Différence Orgel / Tansite-Sugano :
 → Tansite-Sugano : état champ faible → champ fort.
 → Tansite-Sugano : la fondamentale voit de préférence.

Diagramme β = orbitales combinées (somme des coefficients)