

U S T A

**UNIVERSITE des SCIENCES
et de la
TECHNOLOGIE d'ALGER**

INSTITUT de CHIMIE

*TRAVAUX PRATIQUES
de
CHIMIE MINERALE STRUCTURALE II*

(Module C₄₂₀)

L. TAIBI
Maître Assistante

Année universitaire : 1979 - 1980



U S T A

**UNIVERSITE des SCIENCES
et de la
TECHNOLOGIE d'ALGER**

INSTITUT de CHIMIE

*TRAVAUX PRATIQUES
de
CHIMIE MINERALE STRUCTURALE II*

(Module C₄₂₀)

L. TAIBI
Maître Assistante

Année universitaire : 1979 – 1980

Ce travail a été élaboré en collaboration avec
Monsieur O. BENALI-BAITICH, Maître de Conférences et Responsable du
Module C₄₂₀ à l'U.S.T.A. Je le remercie pour son aide efficace.

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>MANIPULATION N° 1</u>	3
STEREOCHIMIE-ISOMERIE DES COMPOSES DE COORDINATION	
<u>MANIPULATION N° 2</u>	10
SYNTHESE DU TRINITROTRIAMINE COBALT (III)	
<u>MANIPULATION N° 3</u>	14
ANALYSE DU TRINITROTRIAMINE COBALT (III)	
<u>MANIPULATION N° 4</u>	19
SPECTRES ELECTRONIQUES D'ABSORPTION DES AQUOCOMPLEXES DE Co (II), Ni (II) ET Ti (III) EN SOLUTION	
<u>MANIPULATION N° 5</u>	31
ETUDE DU CHANGEMENT DE COORDINENCE DE Co (II) EN SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTREE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION	
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	38

MANIPULATION N° 1

STEREOCHIMIE – ISOMERIE DES COMPOSES DE COORDINATION

I. BUT DE LA MANIPULATION

L'édifice chimique, quelle que soit sa nature, est un assemblage de particules tels que atomes, ions ou molécules.

La description de la répartition spatiale des diverses particules constituant l'édifice chimique est appelée « **stéréochimie** ».

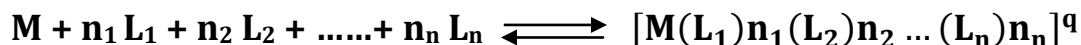
Cette manipulation a pour but la représentation des structures de quelques complexes de coordination de métaux de transition (coordinences 2, 3, 4, 5, 6, 8) et la détermination, pour chaque complexe, des propriétés de symétrie ainsi que des types d'isomérisie éventuelles.

II. RAPPELS DE NOTIONS GENERALES

1. Définitions

Un complexe de coordination provient de la combinaison entre un accepteur de doublets et un ou plusieurs donneurs de doublets.

Si l'on note M l'accepteur de doublets et L_1, L_2, L_n les différents donneurs de doublets susceptibles de se lier à M, l'équilibre de formation du complexe s'écrit :



- $[M(L_1)_{n_1}(L_2)_{n_2} \dots (L_n)_{n_n}]^q$ est appelé **complexe**. **q** est la charge du complexe (q peut être négative, positive ou nulle). Elle s'obtient en faisant la somme algébrique des charges de tous les ions contenus dans le complexe.

- **M** est le **centre coordinateur**. C'est soit un atome, soit un cation d'où également la désignation d'atome ou d'ion central, suivant le cas.

- **L₁, L₂ L_n** sont les **coordinats** ou **ligands**. Ce sont soit des molécules (H₂O, NH₃.....) soit des anions simples ou composés (Cl⁻, F⁻, SCN⁻, CO₃⁻²), rarement des cations.

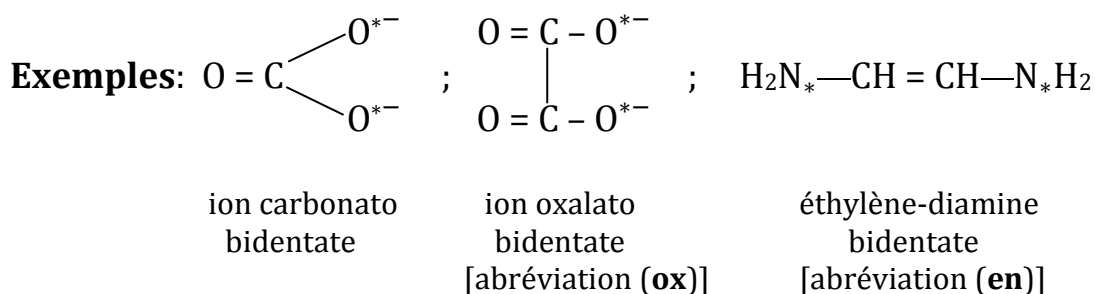
- le nombre $N = \sum_{i=1}^n x_i n_i$ est l'**indice de coordination** ou **coordinece** de l'ion ou l'atome central (**x_i** représente le nombre de liaisons entre le centre coordinateur et le coordinat **L_i**). Il correspond au nombre de liaison entre le centre coordinateur et les coordinats. Généralement, N peut varier de 1 à 8 mais les indices les plus courants pour les éléments de transition sont 2, 4 et 6.

Un métal de transition est un élément dont la sous-couche "**d**" est **non saturée** (Ti, Ni, Co.....).

Lorsque le coordinat échange une seule liaison avec le centre, il est dit **unidenté**.

Exemples: H₂O ; NO₂⁻ ; NH₃ ; Cl⁻ ; CN⁻

Si le coordinat échange deux liaisons avec le centre, il est dit **bidenté** ou **bidentate**.



Dans le cas général où le coordinat présente plusieurs positions de coordination, il est dit **polydentate**.

Les complexes polydentés sont appelés « **chélates** »

N.B : L'astérisque (*) indique la position de coordination.

2. Nomenclature des composés de coordination

Dans la **formule** d'un complexe, les symboles des atomes, ions et molécules constituant le complexe doivent être placés dans l'ordre suivant :

- Atome ou ion central
- Coordinats anioniques minéraux
- Coordinats anioniques organiques
- Coordinats neutres minéraux
- Coordinats neutres organiques
- Coordinats cationiques minéraux
- Coordinats cationiques organiques.

L'ensemble de la formule est placé entre crochets

Exemples: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$

N.B : - Parfois, on indique le degré d'oxydation du centre coordinateur par un chiffre romain.

- On rencontre très peu de coordinats cationiques.

Dans la **nomenclature** du complexe, le nom du centre coordinateur doit être mentionné après ceux des coordinats qui sont donnés dans le même ordre que la formule.

Si le **complexe** est **anionique**, on ajoute la terminaison « **ate** » au nom du métal central.

Si le **complexe** est **cationique** ou **neutre**, il n'existe pas de terminaison spéciale.

Les **coordinats anioniques organiques** ont la terminaison « **o** ».

Pour les coordinats anioniques minéraux dont le nom se termine par **-ure**, **-ite** ou **-ate**, le « **e** » final est remplacé par « **o** » ce qui donne les terminaisons **-uro**, **-ito**, **-ato**.

Les coordinats neutres sont indiqués par leur nom usuel excepté : H_2O (aquo) ; NH_3 (amine) ; CO (carbonyl).

NOMENCLATURE DES COORDINATS

Coordinats	Noms	Coordinats	Noms
F ⁻	Fluoro	NH ₂ ⁻	Imido
Cl ⁻	Chloro	*NO ₂ ⁻	Nitro
Br ⁻	Bromo	NO ₂ ^{*-}	Nitrito
I ⁻	Iodo	NO ₃ ⁻	Nitrato
O ₂ ²⁻	Peroxo	SO ₄ ²⁻	Sulfato
O ²⁻	Oxo	S ₂ O ₃ ²⁻	Thiosulfato
H ⁻	Hydrido	CO ₃ ²⁻	Carbonato
CN ⁻	Cyano	C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalato
*SCN ⁻	Thiocyanato-S	H ₂ O	Aquo
SCN ^{*-}	Thiocyanato-N	NH ₃	Amine
OH ⁻	Hydroxo	CO	Carbonyl
NH ₂ ⁻	Amido	NO	Nitrosyl

Pour indiquer le nombre de coordinats de chaque espèce, on fait précéder les noms correspondants des préfixes mono, di, tri, tétra,

Exemple : [Co(NO₂)₃(NH₃)₃] trinitrotriamine cobalt (III)

N.B : Dans le cas où le coordinat est bidenté on fait précéder le nom de celui-ci de « bis »

3. Isomérisie dans les complexes

On distingue deux groupes d'isomérisie dans les complexes :

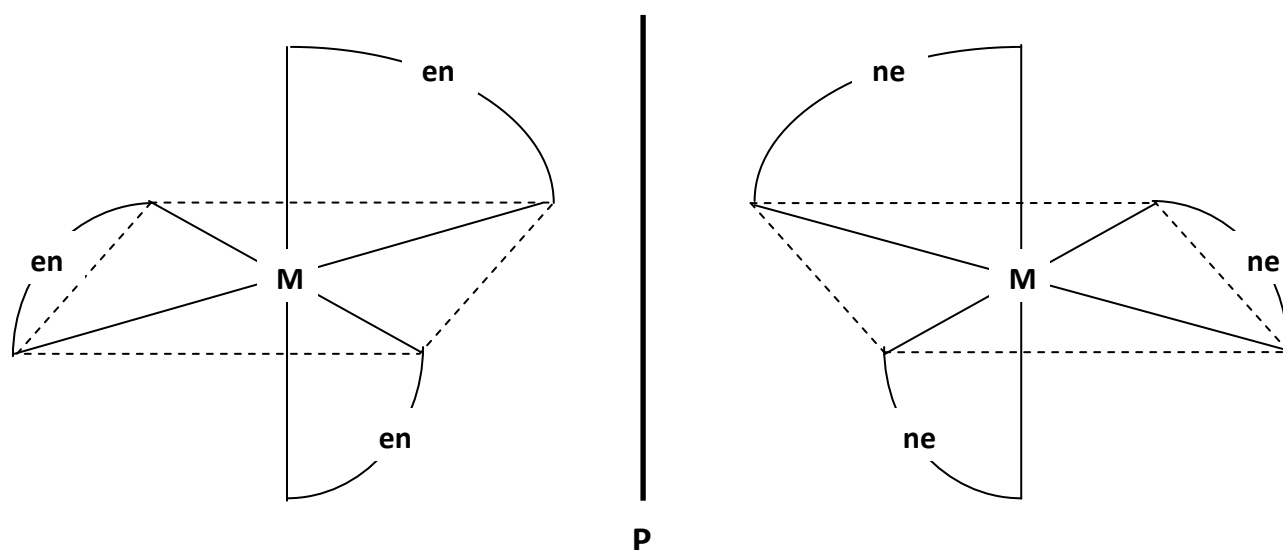
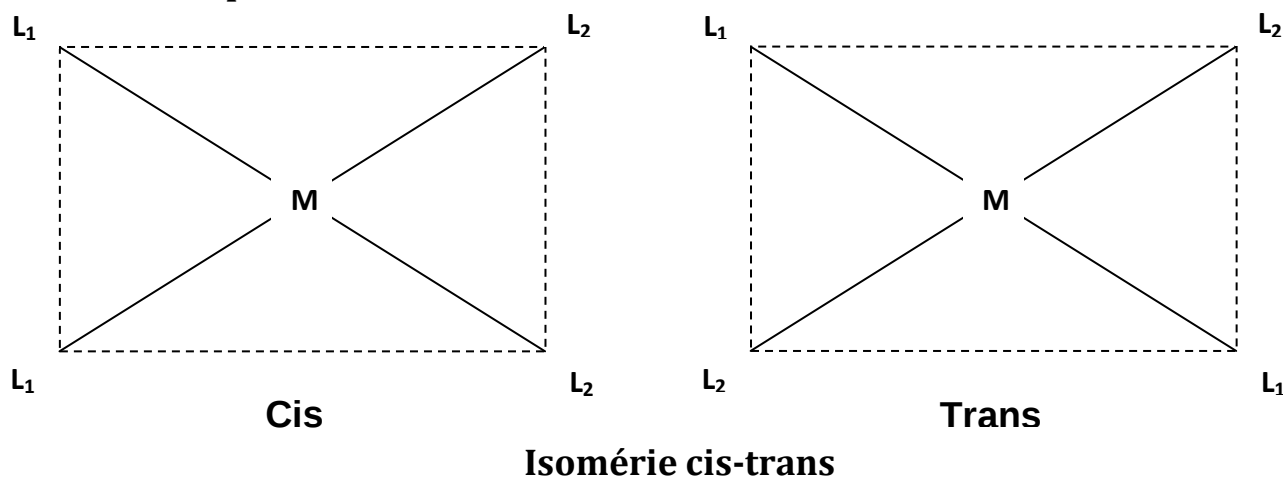
- **L'isomérisie structurale :** elle dérive de la variation de la nature du coordinat entre l'intérieur et l'extérieur de la « sphère » de coordination.

Exemple : [Cr (H₂O)₆]Cl₃ , [CrCl(H₂O)₅]Cl₂,H₂O

- **L'isométrie géométrique** ou **stéréo-isométrie** : elle dérive de la position spatiale des coordinats autour du centre coordinateur, on distingue dans ce cas, l'isométrie **cis-trans** et l'isométrie **optique**.

Dans les complexes qu'on va représenter, on distinguera les isoméries de position du type cis-trans et les isoméries optiques ou diastéréo isométrie type lévogyre-dextrogyre.

Exemples :



N.B : - Les formes (a) et (b) sont symétriques l'une de l'autre par rapport au plan P.

- "**ne**" est le symétrique de "**en**" par rapport au plan P.

III. MANIPULATION

1. Représentation des complexes

Construire avec des tiges et des boules de couleur, les modèles éclatés des complexes suivants :

- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
- $[\text{HgI}_3]^-$
- $[\text{CoCl}_4]^{2-}$; $[\text{CoCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$; $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Tétraédrique)
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]^+$; $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (Carré plan)
- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (Bipyramide à base triangulaire)
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$; $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$; $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$
- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$
- $[\text{ReF}_8]^{2-}$

N.B : - On représentera chacun des coordinats NH_3 , H_2O Cl^- ... par une boule de couleur différente.

- Pour représenter l'éthylène diamine (en), on utilisera des élastiques.

2. Compte-rendu

a. Donner un exemple de chacun des complexes construits et indiquer les noms des complexes dans la nomenclature officielle.

b. Déterminer les éléments et les opérations de symétrie correspondant à chacun des complexes. En déduire le groupe de symétrie ponctuel.

c. Indiquer, éventuellement, les types d'isoméries pour chacun des complexes.

IV. MATERIEL UTILISE

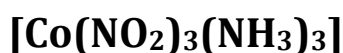
- Boite de modèles à boules avec tiges
- Elastiques.

MANIPULATION N° 2

SYNTHESE DU TRINITROTRIAMINE COBALT (III)

I. BUT DE LA MANIPULATION

Dans cette manipulation, il s'agit de synthétiser un complexe de cobalt (III) et plus précisément, le trinitrotiamine cobalt (III) de formule :



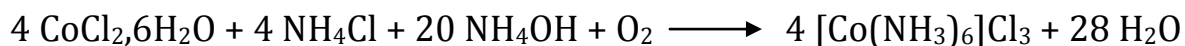
II. GENERALITES

Les sels de cobalt trivalent sont en général très instables. Cependant, il existe un grand nombre de complexes très stables de cobalt (III).

Le cobalt (III) est très oxydant : le potentiel standard du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ en solution aqueuse (1,84 V) est supérieur à celui du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,23 V) et de ce fait, le cobalt trivalent est très vite réduit en cobalt divalent. Sous forme de complexe, le potentiel standard du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ est fortement abaissé ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = - 0,10\text{V}$) et le cobalt (III) se trouve ainsi stabilisé.

Tous les complexes où le cobalt est au degré d'oxydation + III, sont obtenus par oxydation de solutions de sels de cobalt (II).

Ainsi, par oxydation d'une solution ammoniacale de chlorure de cobalt (II), on obtient le chlorure hexa-amine de cobalt (III).



Dans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, on peut avoir substitution d'un ou plusieurs groupements NH_3 par des coordinats tels que H_2O , Cl^- , NO_2^- on obtient alors les complexes suivants :

- $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$: Aquopentamine cobalt (III)
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{3+}$: Diaquotétramine cobalt (III)
- $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$: Chloropentamine cobalt (III)

- $[\text{CoCl}_5\text{NH}_3]^{2-}$: Pentacloromine cobaltate (III)
- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$: Trinitrotriamine cobalt (III)
- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^-$: Tétranitrodiamine cobaltate (III)
- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$: Hexanitrocobaltate (III)
- $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_4]^+$: Carbonatotétramine cobalt (III)

La préparation de la plupart des complexes du cobalt (III) est assez facile.

III. MANIPULATION

1. Mode opératoire

Dans trois capsules distinctes peser :

- 10 g de nitrite de sodium (NaNO_2)
- 8 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl)
- 7 g de chlorure de cobalt (II) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Dans un bécher de 400 ml, mettre dans l'ordre :

- Les 10g de nitrite de sodium
- Les 8g de chlorure d'ammonium
- 100 ml d'eau distillée.

Agiter jusqu'à dissolution complète puis rajouter les 7g de chlorure de cobalt (II), toujours en agitant.

Verser alors 15 ml d'ammoniaque (NH_4OH) à 25% puis 5 ml d'eau oxygénée (H_2O_2) à 40 volumes en agitant. La solution initialement rouge devient brune par oxydation de Co (II) en Co (III).

Sous la hotte, concentrer la solution à 75 ml environ sur une plaque chauffante réglée à 70°C.

Refroidir à l'air libre puis dans la glace. On voit apparaître des cristaux jaune ocre.

Après refroidissement total, filtrer sur verre fritté N° 2 muni d'un papier filtre (bande blanche) ou directement sur filtre blanc.

Laver le précipité avec quelques millilitres d'eau froide puis le placer, avec le papier filtre, dans une capsule préalablement tarée.

Sécher à l'étuve à 80°C.

Après séchage, laisser refroidir dans un dessiccateur. Détacher le produit du papier filtre puis peser.

N.B : Si la filtration est faite sur verre fritté, avant d'arrêter l'écoulement d'eau, débrancher d'abord le tuyau de la fiole à vide de façon à avoir une entrée d'air dans la fiole et éviter un retour d'eau dans celle-ci.

2. Compte-rendu

a. Formuler la réaction d'oxydo- réduction qui a lieu lors de l'addition d'eau oxygénée.

b. Donner la réaction globale de formation du complexe.

c. Calculer le rendement.

N.B : Conserver soigneusement le produit pour la manipulation suivante (N° 3).

IV. MATERIEL ET PRODUITS UTILISES

1. Matériel

- 1 étuve
- 1 balance
- 1 plaque chauffante
- 1 dessiccateur
- 1 trompe à eau
- 1 fiole à vide

- 1 büchner (N° 2)
- 1 cristalliseur
- 1 bécher 400 ml
- 3 capsules $\varnothing = 5$ cm
- 1 pipette de 10 ml
- 1 pipette de 5 ml
- 1 pissette
- 1 papier filtre blanc ($\varnothing = 10$ cm)

2. Produits

- Nitrite de sodium (NaNO_2)
- Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)
- Chlorure de cobalt (II) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Ammoniaque, 25% (NH_4OH)
- Eau oxygénée 40 volumes (H_2O_2)
- Eau distillée
- Glace.

MANIPULATION N° 3

ANALYSE DU TRINITROTRIAMINE COBALT (III)

I. BUT DE LA MANIPULATION

Lorsqu'on chauffe une substance solide, sous l'effet de la chaleur, il se produit différentes transformations chimiques ainsi que physiques (décompositions, réaction entre les différents constituants de la substance, changement de structure, fusion, vaporisation...) au sein de l'échantillon.

La thermoanalyse a pour objet l'étude des transformations thermiques que peut subir une substance solide.

L'objet de cette manipulation est de dépouiller le thermogramme du trinitrotriamine cobalt (III) de formule $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$, synthétisé au cours de la manipulation précédente (N° 2) et de doser le cobalt par thermogravimétrie.

II. LA THERMONALYSE

1. Les méthodes thermoanalytiques

Il existe plusieurs méthodes pour suivre les transformations que subit une substance solide, sous l'effet de l'échauffement. Les plus importantes sont :

- L'analyse thermique différentielle (ATD)
- La thermogravimétrie (TG)

Tout processus thermique entraîne une variation d'enthalpie du système ; il est accompagné soit par une absorption de chaleur (effet endothermique) soit par un dégagement de chaleur (effet exothermique). Ces échanges de chaleur sont mesurés par analyse thermique différentielle (ATD).

La thermogravimétrie (TG) est utilisée pour mesurer les variations de poids qui accompagnent les décompositions ou les réactions chimiques qui ont lieu au sein de l'échantillon.

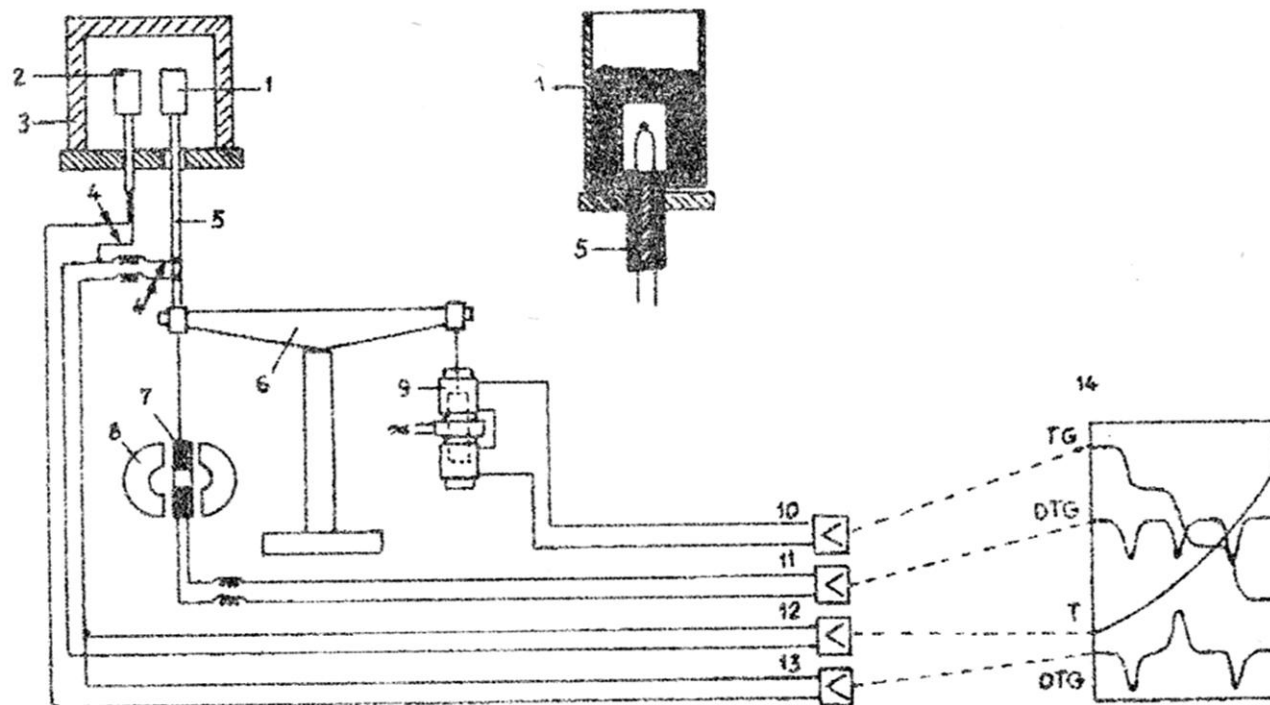
2. L'appareillage

Pendant très longtemps, les deux méthodes thermoanalytiques (ATD) et (TG) citées plus haut, ont été utilisées individuellement. Chaque méthode nécessitait l'emploi d'un appareil précis.

Le dérivatographe (voir Figure 1) est l'un des appareils existant actuellement qui présentent l'avantage de coupler ces deux méthodes. Il permet l'enregistrement simultané des courbes :

- TG : courbe thermogravimétrique (mesure les variations de poids).
- DTG : courbe dérivée de la courbe thermogravimétrique (permet de repérer le début et la fin de chaque processus).
- ATD : courbe d'analyse thermique différentielle (mesure les variations d'enthalpie).
- T : courbe de température (permet de déterminer la température à laquelle se produit chaque processus).

Le thermogramme d'une substance peut servir aussi bien à l'identifier (si la substance est inconnue) qu'à l'analyser



- 1- Echantillon
- 2- Matière de référence
- 3- Four
- 4- Thermocouple
- 5- Tube de corindon
- 6- Balance
- 7- Bobine
- 8- Aimant
- 9- Transformateur
- 10- } Amplificateur
- 11- }
- 12- }
- 13- }
- 14- Thermogramme

Fig. 1 : Principe du DERIVATOGRAPHE

III. MANIPULATION

1. Mode opératoire

a. Dépouillement du thermogramme

La détermination précise de la température de déroulement de toute transformation consiste à mener la perpendiculaire à la ligne de base de la courbe ATD, à partir du sommet du pic et à l'abaisser sur la courbe T. L'intersection donne la température désirée.

Les pertes en poids sont mesurées en menant la perpendiculaire à la ligne de base de la courbe DTG, juste après le pic et en l'abaisant jusqu'à intersection avec la courbe TG.

Pour prévoir les réactions correspondant à chaque perte en poids, on procède comme suit :

- Faire le rapport entre la perte en poids ΔP et le poids de la substance de départ P. On obtient ainsi un rapport expérimental.
- Ecrire la ou les réactions de décomposition possibles.
- Calculer, pour chacune des réactions, la perte en poids par rapport au poids de la substance. On obtient ainsi un rapport théorique.
- Comparer le rapport expérimental aux rapports théoriques.
- La réaction la plus probable est celle pour laquelle le rapport théorique se rapproche le plus du rapport expérimental.

b. Dosage du Cobalt par thermogravimétrie

- Laver soigneusement un creuset en porcelaine ($\emptyset = 25$ mm) et le sécher dans une étuve à 100°C.
- Retirer le creuset de l'étuve et le calciner dans un four à 700°C durant 30 mn environ.
- Retirer le creuset du four et le refroidir dans un dessiccateur.
- Tarer le creuset.
- Peser 1 gramme d'échantillon ($[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ préalablement séché à 100° C) dans le creuset.

- Mettre à calciner dans un four à 700°C pendant 1 heure environ.
- Retirer le creuset du four et le laisser refroidir dans un dessiccateur.
- Peser.

N.B : Le produit final, obtenu après calcination à 700° C est de l'oxyde de cobalt (III).

2. Compte rendu

- Déterminer la température correspondant à chaque pic sur la courbe ATD et préciser si l'effet est endothermique ou exothermique.
- Déterminer la perte en poids qui accompagne chaque transformation. En déduire la perte en poids en pourcent.
- Formuler les équations chimiques correspondant à chaque transformation.
- Déterminer la perte en poids en % après calcination de l'échantillon à 700°C. En déduire le pourcentage en cobalt de l'échantillon.
- Le résultat obtenu en (d) est-il conforme avec la formule de l'échantillon ?

IV. MATERIEL ET PRODUITS UTILISES

1. Matériel

- 1 four
- 1 étuve
- 1 dessiccateur
- 1 pince
- 1 pissette
- 1 creuset en porcelaine ($\varnothing = 25$ mm)
- Thermogramme de $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$

2. Produits

- Trinitroamine cobalt (III) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$
- Eau distillée.

MANIPULATION N° 4

SPECTRES ELECTRONIQUES D'ABSORPTION DES AQUO-COMPLEXES DE Co (II), Ni (II) ET Ti (III) EN SOLUTION

I. BUT DE LA MANIPULATION

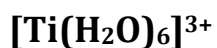
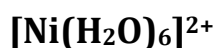
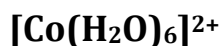
Les complexes des éléments de la première série de transition sont en général colorés et présentent donc une absorption dans le domaine du visible.

Exemples: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: rose
 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$: bleu
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: jaune

Les spectres électroniques d'absorption des complexes se situent dans les domaines du proche U.V, du visible et du proche I.R.

Dans le cas des complexes de métaux de transition, ces phénomènes d'absorption de lumière s'interprètent par des transitions électroniques d'électrons de la sous-couche d.

Le but de cette manipulation est d'enregistrer les spectres d'absorption de :



et de les interpréter à l'aide de la théorie du champ cristallin.

II. NOTIONS THEORIQUES

1. Principe de la spectrophotométrie d'absorption

Les substances chimiques, à l'état solide ou en solution, absorbent la lumière dans les divers domaines du spectre (ultra-violet, visible, infra-rouge). La quantité de lumière absorbée varie en fonction de la longueur d'onde de la radiation lumineuse incidente. Pour certaines longueurs d'onde, il apparaît des maxima d'absorption.

Si l'on considère une solution de concentration et d'épaisseur données, la courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde constitue le **spectre d'absorption**, caractéristique de la solution étudiée.

Le spectre d'une substance en solution est toujours pris par rapport à un corps de référence qui est généralement le solvant pur : on compense ainsi la légère absorption du solvant dans la solution.

Soit un faisceau de lumière incidente monochromatique (λ) d'intensité I_0 qui traverse une cuve d'épaisseur l contenant une solution d'un composé absorbant à la concentration C .

A la sortie de la cuve, l'intensité du faisceau lumineux, mesurée à l'aide d'une cellule photoélectrique (conversion de l'énergie lumineuse ou courant électrique), est $I < I_0$.

On définit, pour la longueur d'onde λ , la densité optique par la relation de BEER-LAMBERT.

$$D = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

D = densité optique ou extinction (sans unité)

ϵ = Coefficient d'extinction molaire. Il est caractéristique d'un soluté donné dans un solvant donné. Il est variable avec λ ($l. \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

C = Concentration du soluté ($\text{mole} \cdot l^{-1}$)

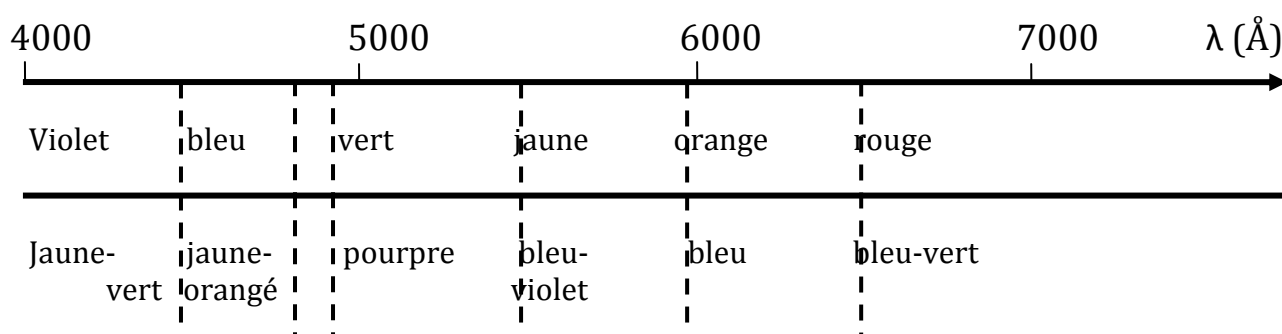
l = Epaisseur de la cuve (cm)

2. Couleur des complexes des métaux de transition

La couleur des complexes des métaux de transition s'interprète par les transitions électroniques d'électrons d.

La différence d'énergie entre les niveaux t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) et e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) est assez faible. Sous l'action des radiations du spectre solaire, il peut y avoir transition d'un électron du niveau inférieur aux niveaux supérieurs par absorption de lumière. Le complexe transmet alors la lumière complémentaire de celle absorbée et apparaît, par la suite, coloré.

SPECTRE VISIBLE ET COULEURS COMPLEMENTAIRES



3. Théorie du champ cristallin

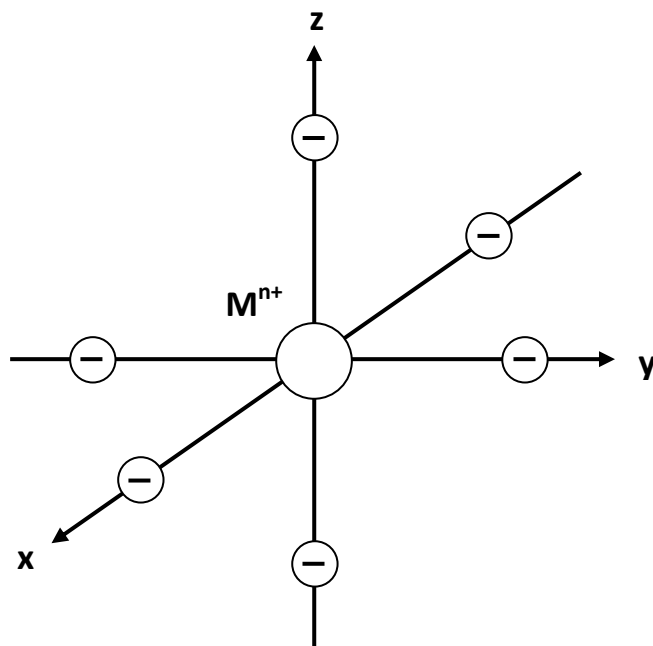
Pour expliquer la nature des liaisons dans les complexes, trois théories principales ont été élaborées :

- théorie de la liaison de valence (T.L.V.)
- théorie des orbitales moléculaires (T.O.M.)
- théorie du champ cristallin.

Dans la théorie du champ cristallin, les coordinats sont assimilés à des charges ponctuelles ou des dipôles. Ces charges créent, autour de l'atome ou l'ion central métallique, un champ électrostatique qui agit sur les électrons **d** du métal.

a. Coordination octaédrique

Soit un ion métallique M^{n+} dans un champ octaédrique d'anions (coordinats) supposés ponctuels.



Le champ électrostatique créé par les ligands n'est pas uniforme autour de M^{n+} . Il est plus fort suivant les axes x, y et z.

Si l'ion M^{n+} ne possède qu'un seul électron **d**, à l'état libre (non complexé), cet électron occupera n'importe laquelle des 5 orbitales atomiques d (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2})

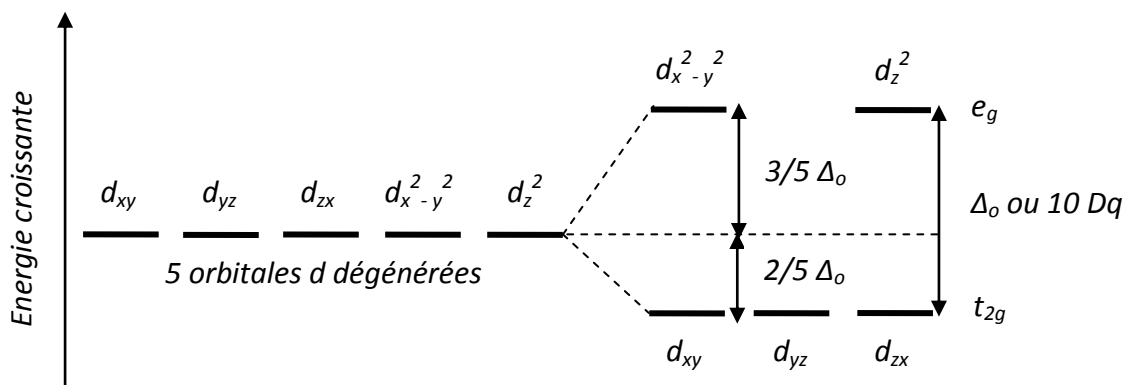
Lorsque l'ion M^{n+} se trouve complexé, l'électron occupera l'une des orbitales où l'action du champ électrostatique créé par les ligands est la plus faible possible c'est-à-dire celles qui sont dirigées suivant les bissectrices des axes x, y, z soient d_{xy} , d_{yz} ou d_{xz} .

On peut dès lors, classer les 5 orbitales **d** en deux niveaux :

- Niveau **t_{2g}** (symbole de la théorie des groupes) constitué des 3 orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} . Ces orbitales seront plus stables que les 5 orbitales dégénérées dans l'ion M^{n+} non complexé. Elles seront donc d'énergie inférieure.

- Niveau **e_g** (symbole de la théorie des groupes) constitué des 2 orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} . Ces orbitales seront moins stables (répulsions maximales entre l'électron d de M^{n+} et les ligands négatifs). Leur énergie sera supérieure à celle des 5 orbitales dégénérées de l'ion M^{n+} non complexé.

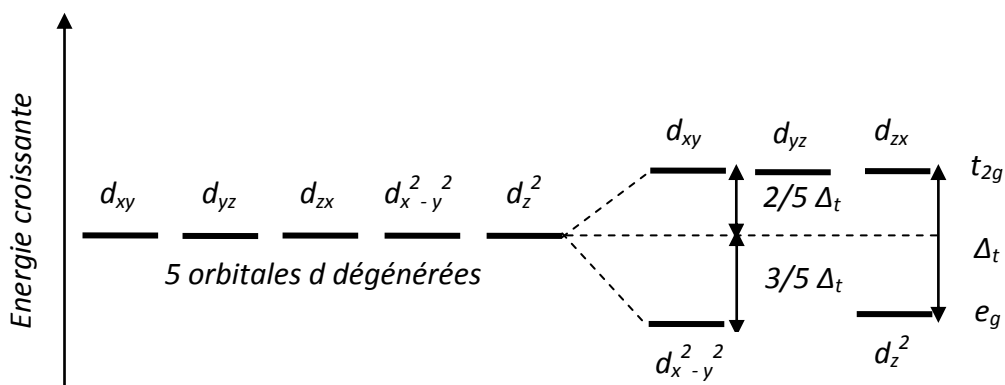
On dit que le champ électrostatique cristallin a dédoublé les orbitales **d** de l'ion métallique M^{n+} . La différence d'énergie Δ_o entre les niveaux **t_{2g}** et **e_g** est appelée énergie de dédoublement du champ cristallin, on la note également **10 Dq**.



DEDOUBLEMENT DES ORBITALES ATOMIQUES d DANS UN CHAMP OCTAEDRIQUE

b. Coordination tétraédrique

Dans le cas d'un champ tétraédrique, on assiste également à un dédoublement des orbitales d mais dans le sens inverse d'un champ octaédrique.



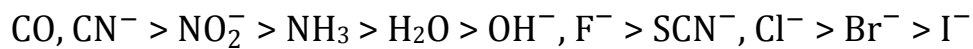
DEDOUBLEMENT DES ORBITALES ATOMIQUES d DANS UN CHAMP TETRAEDRIQUE

N.B : La différence d'énergie Δ entre les niveaux **e_g** et **t_{2g}** dépend :

- de la géométrie du complexe.

$$\Delta (\text{carré plan}) > \Delta_o (\text{octaédrique}) > \Delta_t (\text{tétraédrique})$$

- de la nature du coordiant : Δ varie dans le même sens que la série spectrochimique :



- de la charge de l'ion central

Δ croit généralement avec la charge

- du nombre quantique principal n de la couche de valence de l'ion central.

Δ croit avec n

c. Diagrammes des niveaux d'énergie dans un champ octaédrique

- Configurations d^1 et d^9

Pour les ions de configuration d^1 (Ti^{3+}) ou d^9 (Cu^{2+}), il n'y a pas de répulsions électroniques des électrons d à considérer.

Pour un ion d^1 la configuration fondamentale est t_{2g}^1 qui donne lieu au terme fondamental ${}^2T_{2g}$.

La seule configuration excitée pour un tel ion est e_g^1 , obtenu par promotion de l'électron du niveau t_{2g} au niveau e_g . Le terme correspondant à cette configuration est 2E_g , situé exactement à $10Dq$ ou Δ_o au dessus de ${}^2T_{2g}$. Une seule transition électronique sera attendue (${}^2T_{2g} \longrightarrow {}^2E_g$)

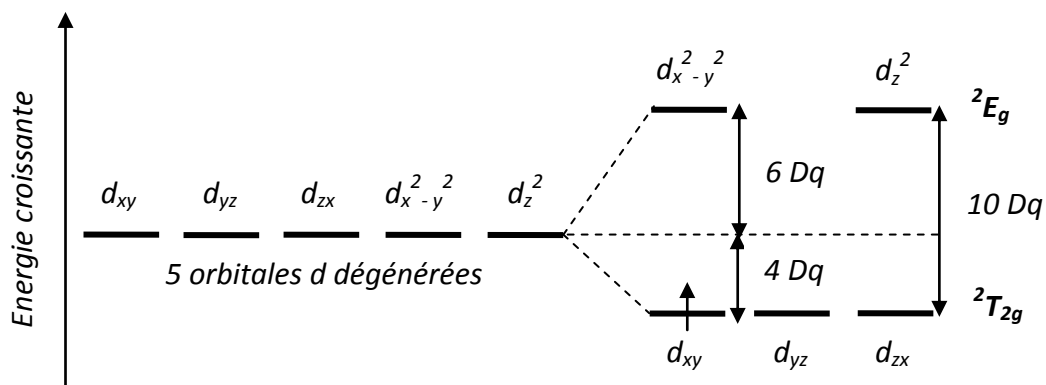


DIAGRAMME POUR UN ION d^1 (champ octaédrique)

D'après le formalisme du "trou", une configuration d^{10-n} se comporte comme une configuration d^n : les n électrons sont transformés en n positions et les énergies des orbitales e_g et t_{2g} sont interverties.

Selon ce principe, un ion d^9 se comportera donc de la même manière qu'un ion d^1 et une seule transition sera possible dans ce cas (${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{2g}$).

- Configurations d^2 — d^8

Pour les ions de configuration d^2 à d^8 , les termes d'énergie dans le champ cristallin sont calculés par la méthode des perturbations et dépendent, outre du paramètre $10 Dq$, des paramètres de répulsions électroniques B et C de RACAH.

Les résultats de ces calculs sont présentés sous forme de diagrammes de TANABE-SUGANO (voir page 26).

Le rapport $\frac{E}{B}$ est représenté en fonction de $\frac{Dq}{B}$

Le terme fondamental est pris comme origine des énergies.

Ces diagrammes ne sont valables que pour un rapport $\frac{C}{B}$ bien déterminé correspondant, d'ailleurs, aux ions des éléments de la première série de transition.

L'une des utilisations de ces diagrammes est l'interprétation des propriétés spectrales des complexes des éléments de transition.

Les spectres électroniques d'absorption des ions des métaux de transition sont dus à des transitions entre leurs états fondamentaux et des états excités.

Il est possible, à l'aide de ces diagrammes, de comparer les transitions expérimentales observées à celles calculées et d'en déduire ainsi, la valeur des paramètres $10Dq$ et B .

N.B : Les transitions entre états de même multiplicité de spin sont environ 10^2 fois plus fortes que les transitions entre états ayant des nombres quantiques de spin différents.

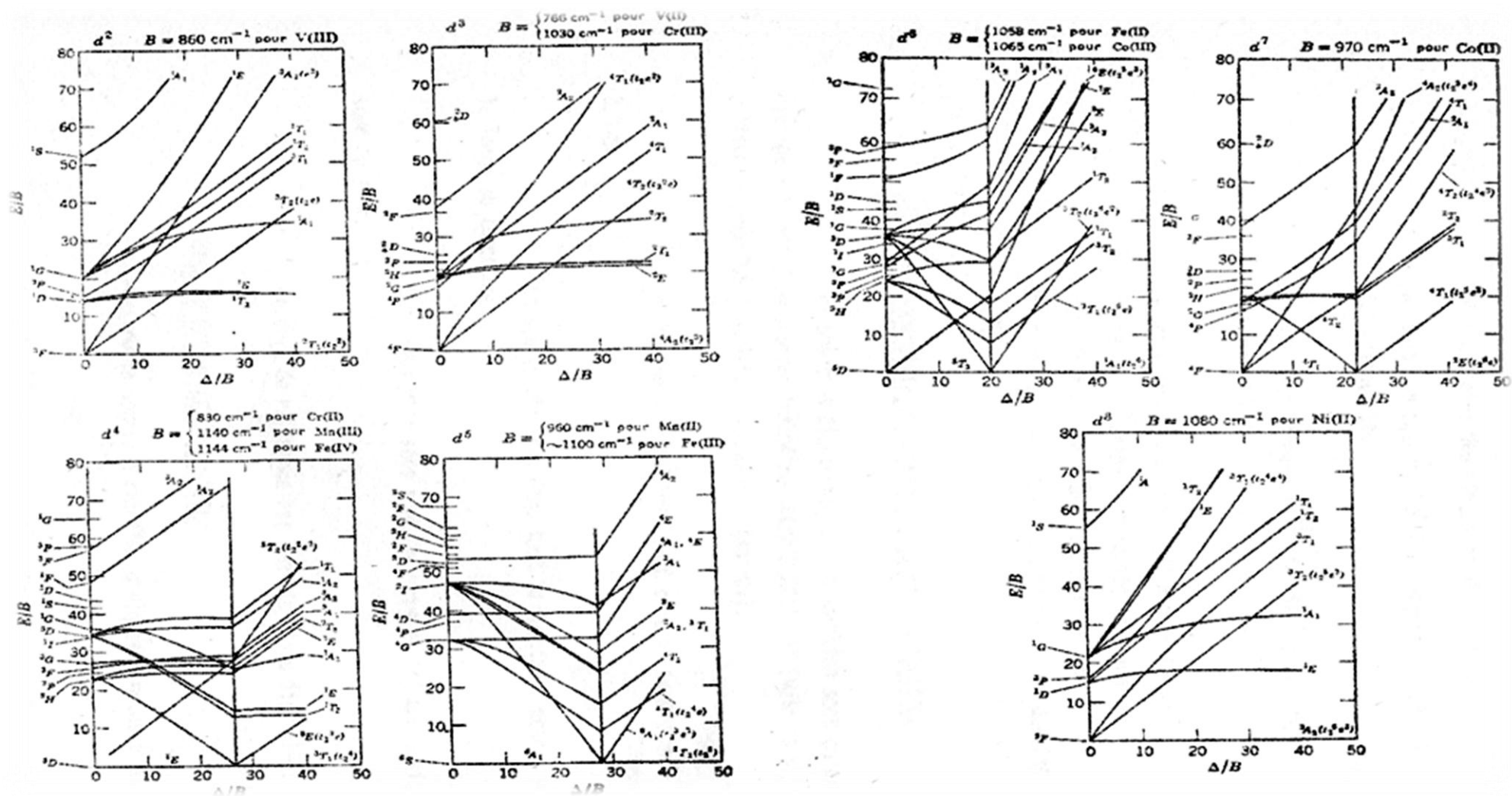


Fig. 2 Diagramme de TANABE-SUGANO

III. MANIPULATION

1. Mode opératoire

a. Préparation des solutions

Préparer, dans des fioles de 100ml :

- Une solution aqueuse 10^{-1} M de nitrate de nickel (II) hexahydraté
- Une solution aqueuse 10^{-1} M de nitrate de cobalt (II) hexahydraté
- Une solution aqueuse $\approx 0,11$ M de chlorure de titane (III) hexahydraté (cette solution est préparée à partir d'une solution concentrée de chlorure de titane à 15% (en masse) et de densité 1,20).

b. Appareillage et enregistrement des spectres

Les spectres électroniques d'absorption sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN ACTA III (voir page 29) utilisé en mode D.B (double beam = double faisceaux).

Le domaine spectral prospecté s'étend de 800 nm à 350 nm.

La source utilisée dans tout le domaine spectral est la lampe au tungstène.

Les cuves utilisées sont en verre et ont une épaisseur de 1 cm.

La cuve de référence est remplie d'eau distillée.

MISE EN MARCHE DE L'APPAREIL

- Mettre la source à chauffer quelques minutes puis tourner le bouton TUNGSTENLAMP (1) en position "ON"
- Sélectionner la vitesse de déroulement du papier : régler le bouton CHART EXPANSION (2) sur 50 nm/inch.
- Sélectionner la vitesse de défilement des longueurs d'onde : régler le bouton SCAN SPEED (3) sur 1 nm/sec.
- Sélectionner l'échelle d'expansion : régler le bouton SPAN (4) sur 1.0.

- Amener l'interrupteur MODE (5) sur "D.B"
- Tourner le bouton FUNCTION (6) à la position "DISPLAY"
- Régler la sensibilité du stylet : tourner le bouton RESPONSE (7) sur "SLOW"
- Régler λ à 500nm avec le bouton WAVE LENGTH (8).
- Rincer et remplir les deux cuves d'eau distillée. Les essuyer soigneusement au papier "joseph" (éviter de poser les doigts sur les faces transparentes).
- Introduire les cuves dans le compartiment porte-échantillons, l'une dans le logement noté S (solution), l'autre dans le logement noté R (référence). Attendre 5mn (les cuves doivent se mettre à la température du compartiment).
- Tourner le bouton SHUTTER (9) sur "S et R OPEN".
- Régler la fente : le bouton SLIT ADJUST (10) étant en position "MANUAL" tourner le bouton de façon à avoir 500 volts pour la DYNODE (11).
- Mettre le bouton SLIT ADJUST (10) en "PROGRAM" faire varier de 800 à 350 nm (bouton 8) et vérifier que le voltage de la DYNODE reste entre 300V et 900V (zone verte).
- Régler le zéro : régler l'inscription digitale (12) à "0.000" à l'aide du bouton 0.A (13). Mettre le bouton SHUTTER (9) sur R OPEN et S CLOSED et régler l'inscription digitale à "0.000" avec le bouton ZERO CALIBRE (14) en appuyant sur la partie noire. Revenir sur "S et R OPEN" et vérifier le "0.000" (le réajuster, éventuellement avec le bouton 0.A (13).
- Retirer la cuve du logement S. La rincer puis la remplir avec la solution à étudier. La remettre en place après l'avoir essuyée.
- Régler λ à 800 nm
- Positionner le papier de façon à ce que le stylet coïncide avec un trait et une graduation entière, à l'aide du bouton (15).
- Pour démarrer l'enregistrement tourner le bouton FUNCTION (6) en position "PEN", "SCAN" puis "START".
- Pour arrêter l'enregistrement, faire revenir le bouton FUNCTION (6) à la position "DISPLAY".

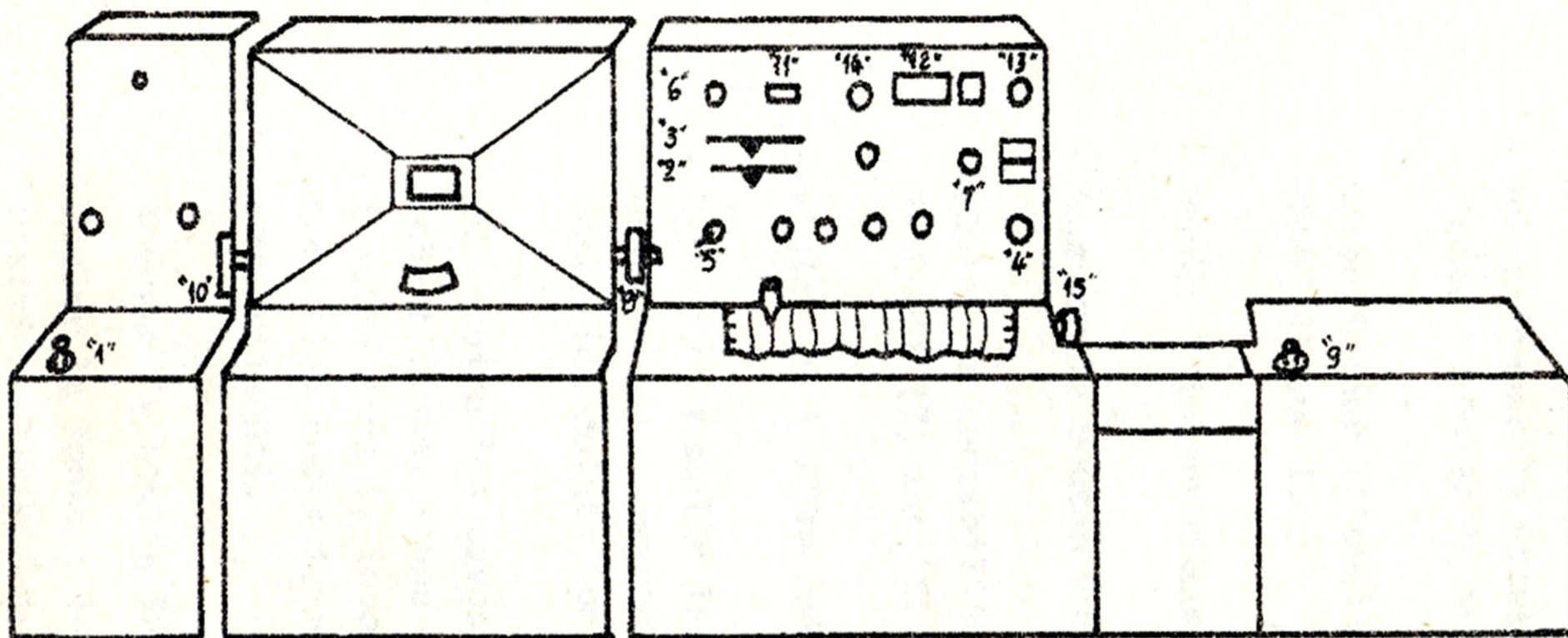


Fig. 3 : Spectrophotomètre "BECKMAN" Acta III

ENREGISTREMENT DES SPECTRES

Enregistrer, sur trois graphes distincts, les spectres électroniques d'absorption des ions complexes : $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

ARRET DE L'APPAREIL

Pour arrêter l'appareil mettre les boutons :

- FUNCTION (6) en position "STD BY"
- SHUTTER (9) en position "S et R CLOSED"
- TUNSTEN LAMP (1) en position "OFF"
- MODE (5) en position "S.B"

2. Compte rendu

a. Justifier la couleur de chacun des trois complexes à partir des spectres obtenus.

b. Déterminer, pour chacun des complexes, le nombre d'onde et le coefficient d'absorption correspondant à chaque bande.

c. Indiquer à quelles transitions correspondent les bandes observées et évaluer Δ_o pour chaque complexe.

IV. MATERIEL ET PRODUITS UTILISES

1. Matériel

- 1 Spectrophotomètre BECKMAN ACTA III
- 2 Cuves en verre de 1 cm d'épaisseur
- 3 Fioles de 100 ml
- 1 Pipette
- Du papier "Joseph"

2. Produits

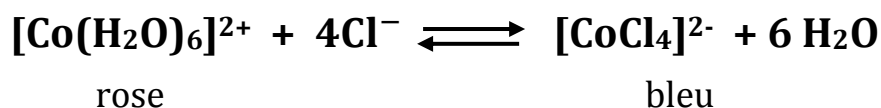
- Nitrate de nickel (II) $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O})$
- Nitrate de cobalt (II) $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O})$
- Chlorure de titane (III) $(\text{Ti Cl}_3 \text{ à } 15\% \text{ d} = 1,20)$
- Eau distillée.

MANIPULATION N° 5

ETUDE DU CHANGEMENT DE COORDINENCE DE Co (II) EN SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRE PAR SPECTROPHOTOMETRE D'ABSORPTION

I. BUT DE LA MANIPULATION

Par addition progressive d'acide chlorhydrique à une solution aqueuse de Co (II), on observe la formation de chlorocomplexes avec diminution de coordinence de 6 à 4. Cette diminution de coordinence est due à la déshydratation progressive de l'ion hexa-aquo cobalt (II) au fur et à mesure que la concentration en acide chlorhydrique augmente, suivant l'équilibre :



Le changement de coordinence s'accompagne d'une variation de couleur très nette. La solution passe du rose au bleu.

Le but de cette manipulation est de mettre en évidence, par spectrophotométrie d'absorption, ce changement de coordinence.

II. MANIPULATION

1. Mode opératoire

a. Préparation des solutions

Préparer, dans des fioles de 100 ml :

- Une solution $2 \cdot 10^{-1}$ M de chlorure de cobalt (sol.1)
- Une solution $2 \cdot 10^{-2}$ M de chlorure de cobalt (sol.2 doit être préparée à partir de la sol.1).
- Une solution 4 M d'acide chlorhydrique (sol.3)
- Une solution 8 M d'acide chlorhydrique (sol.4)
- Une solution 10 M d'acide chlorhydrique (sol.5)

N.B : Les solutions 3, 4, 5, doivent être préparées à partir d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique à 37% (en masse) d'acide et de densité 1,19.

Effectuer, dans des fioles de 50 ml, les mélanges suivants :

Série A :

- 10 ml sol.1 + 10 ml H₂O
- 10 ml sol.1 + 10 ml sol.3
- 10 ml sol.1 + 10ml sol.4
- 10 ml sol.1 + 10 ml sol.5

Série B :

- 10 ml sol.2 + 10 ml HCl concentré
- 10 ml sol.2 + 15 ml HCl concentré
- 10 ml sol.2 + 20ml HCl concentré

b. Appareillage et enregistrement des spectres

Les spectres d'absorption sont déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN modèle 24 muni d'un enregistreur (voir pages 33 et 34).

On a utilisé le mode D.B (Double Beam = double faisceaux).

Le domaine spectral prospecté s'étend de 750 nanomètres à 350 nanomètres.

Les cuves utilisées dans tout le domaine spectral sont en verre et ont une épaisseur de 1 centimètre.

La cuve de référence est remplie d'eau distillée.

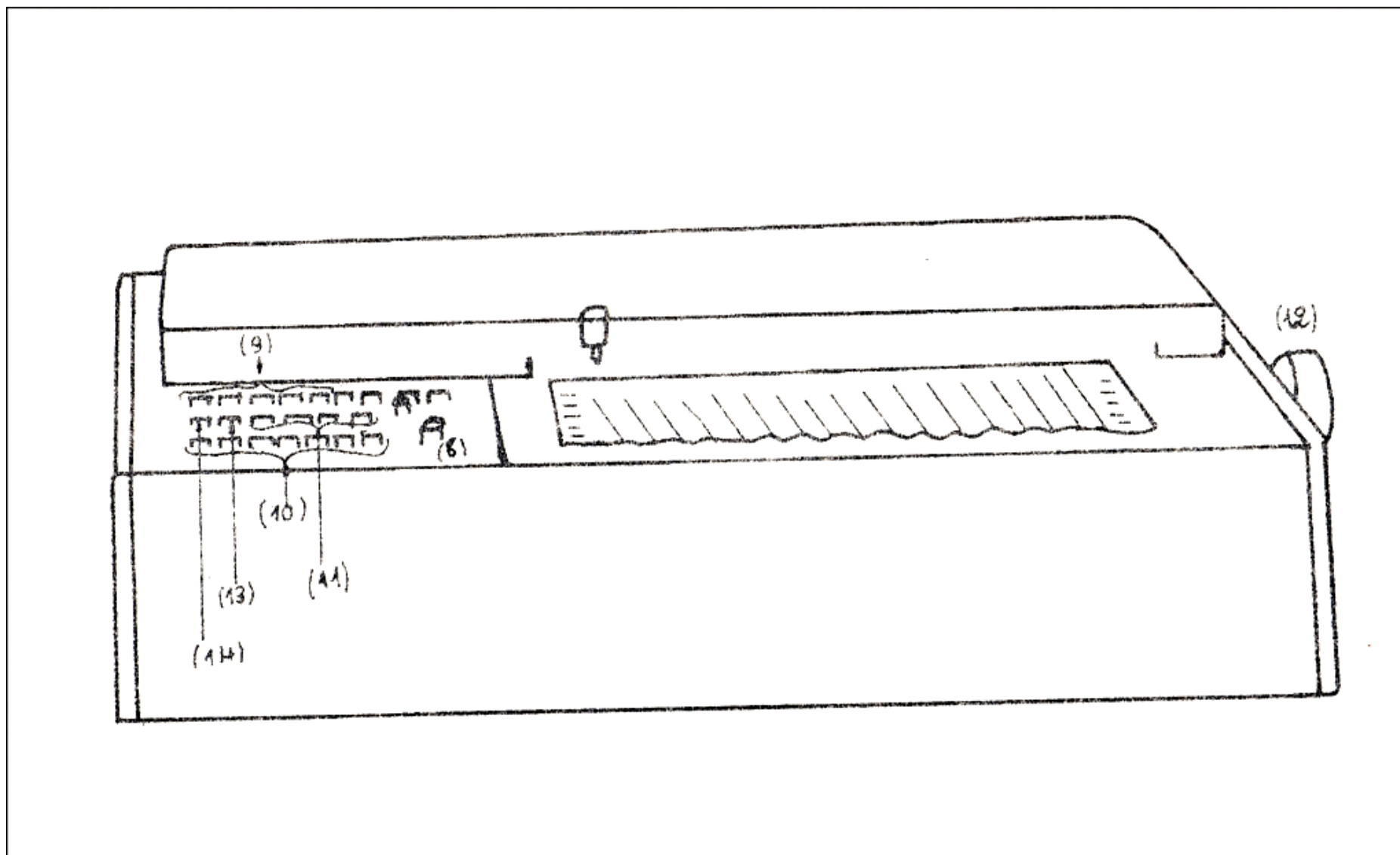


Fig. 4b : Enregistreur "BECKMAN" adaptable aux Spectrophotomètres modèles 24, 25 et 26

MISE EN MARCHE DE L'APPAREIL

Spectrophotomètre

- Allumer l'appareil en appuyant sur le bouton "POWER" (1). Laisser chauffer 10 à 15 minutes environ (durant cette opération le bouton "IDLE" (2) doit être appuyé).
- Sélectionner la longueur d'onde de départ (750nm) en tournant le bouton (3).
- Rincer et remplir les deux cuves d'eau distillée. Les essuyer soigneusement au papier "Joseph" en évitant de poser les doigts sur les faces transparentes (les tenir par les faces dépolies).
- Introduire les cuves dans le compartiment porte-échantillon, l'une dans le logement noté R (référence), l'autre dans le logement noté S (solution).
- Rabattre le couvercle du porte-échantillon (4)
- Appuyer le bouton "ABS" (5)
- Ajuster l'indication digitale (6) à "0.000" à l'aide du bouton "BASELINE ADJUST" (7).
- Appuyer le bouton "IDLE" (2)*
- Retirer la cuve du logement S, la rincer puis la remplir avec la solution appropriée.
- Essuyer la cuve puis la replacer dans la même orientation que lors du réglage du zéro. Refermer le compartiment.
- Appuyer le bouton "ABS" (5)**

Enregistreur

- Mettre l'enregistreur sous tension en appuyant sur le bouton "POWER"(8)
- Sélectionner l'échelle d'expansion désirée à l'aide des boutons "SPAN"(9) (pour ce réglage se référer à la partie enregistrement répétitif des spectres, paragraphe suivant 1.C).

- Sélectionner la vitesse de déroulement du papier à l'aide des boutons "CHART" (10) : appuyer sur le bouton noté 2 (inch/min).

- Sélectionner la vitesse de défilement des longueurs d'onde à l'aide des boutons "WAVE LENGTH" (11) : appuyer sur le bouton noté 100 (nm/min).

- Positionner le papier de façon à ce que le stylet coïncide avec un trait plein et une graduation entière à l'aide du bouton (12).

- Pour démarrer l'enregistrement, appuyer sur le bouton "DRIVE" (13) puis "START" (14).

N.B : * A chaque fois que l'on relève le couvercle du compartiment porte-échantillon, ne pas oublier d'appuyer sur le bouton "IDLE" (2).

** A chaque fois que l'on enregistre un spectre ne pas oublier d'appuyer sur le bouton "ABS" (5).

c. Enregistrement répétitif de spectres (750nm – 350nm)

Pour un enregistrement répétitif de spectres il faut :

- Vider la cuve contenant la solution dont on vient d'enregistrer le spectre

- Rincer et remplir la cuve avec la solution suivante

- Faire revenir la longueur d'onde à 750 nm

- Faire revenir le papier au point de départ du spectre précédent

Enregistrer sur le même graphe, et en utilisant des stylets de différentes couleurs, les spectres d'absorption des solutions de la série A.

On utilisera, pour l'enregistrement de ces spectres, **l'échelle d'expansion 1A.**

Enregistrer, sur un autre graphe, toujours en utilisant des stylets de couleur différente, les spectres d'absorption des solutions de la série B.

Pour cette série, en utilisera **l'échelle d'expansion 2A**

2. Compte-rendu

a. Expliquer l'augmentation de l'intensité et le déplacement du maximum d'absorption de l'aquo-complexe vers les grandes longueurs d'onde.

b. A partir de quelle concentration en acide chlorhydrique commence à apparaître le changement de couleur. Expliquer.

c. A quoi sont dues les modifications spectrales observées en milieu fortement concentré en acide chlorhydrique ? Expliquer.

d. Calculer la proportion de tétrachloro cobalt(II) formée, correspondant au dernier mélange de la série B.

On donne : $\epsilon[\text{CoCl}_4]^{2-} = 634 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

III. MATERIEL ET PRODUITS UTILISES

1. Matériel

- 1 Spectrophotomètre BECKMAN modèle 24 avec enregistreur
- 1 balance
- 1 capsule ($\varnothing = 5 \text{ cm}$)
- 5 fioles de 100 ml
- 7 fioles de 50 ml
- 1 pipette de 10 ml
- 1 pipete de 5 ml
- 1 éprouvette de 100 ml
- 2 cuves en verre de 1 cm d'épaisseur
- 4 stylets (bleu, rouge, vert, noir)
- 1 pissette
- du papier Joseph.

2. Produits

- Chlorure de cobalt (II) ($\text{Co Cl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$)
- Acide chlorhydrique concentré (HCl à 37% d = 1,19)
- Eau distillée.

BIBLIOGRAPHIE

1. F.A. COTTON , G. WILKINSON: Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York (1966).
2. C.S.G. PHILIPS , R.J.P. WILLIAMS: Chimie Minérale, Tome II, Dunod, PARIS (1971).
3. P. PASCAL : Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XVIII, Masson, PARIS (1959).
4. F.A. COTTON : Applications de la Théorie des groupes à la Chimie, Dunod, PARIS (1968).
5. L. ORGEL : Chimie des métaux de transition (Théorie du champ des ligands, Dunod, PARIS (1963).
6. B.N. FIGGIS: Introduction to Ligand Fields, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York (1966).