Examen de Chimie et Matériaux Inorganiques
25 juin 2009

Partie A

Durée : 1 heure
Documents autorisés : aucun

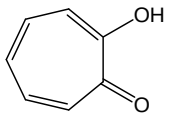
Toutes les questions doivent être traitées.

I – Modèle du champ cristallin

En utilisant le modèle du recouvrement angulaire, retrouver la relation liant l'éclatement des orbitales *d* dans un champ octaédrique (Δ_o) et tétraédrique (Δ_t).

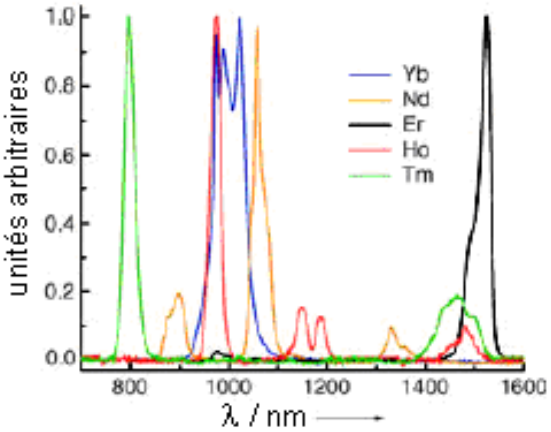
II – Luminescence des lanthanides

La tropolone **1** est un ligand des lanthanides. En présence de chlorure de Ln (Ln= Nd, Er, Ho, Tm, Yb) et de KOH dans le méthanol, on obtient des complexes de formule $[LnL_4]^-$.



1

1. Quel est l'effet de KOH sur la tropolone ? En déduire sous quelle forme se trouve le ligand dans le complexe.
2. Quel est le degré d'oxydation du lanthanide ?
3. Quelle est la coordinence du lanthanide dans le complexe ?
4. Le groupe de symétrie ponctuelle est D_{4h}. Représenter le complexe (on choisira une représentation simplifiée de la tropolone). Justifier l'existence du σ_h dans le complexe.
5. Les spectres d'émission des différents complexes $[LnL_4]^-$ sont présentés ci-dessous :



5.1. Entre quelles orbitales ont lieu ces transitions ?

5.2. Sur le spectre correspondant au néodyme, on voit trois raies d'émission. En fait, il y en a une 4ème vers 2000nm, qui sort donc du proche IR.

a. Etablir le terme spectroscopique fondamental du néodyme.

b. Entre quels termes spectroscopiques ont lieu les 4 émissions du néodyme (le dernier niveau luminescent est $^4F_{3/2}$) ?

c. Est-ce de la fluorescence ou de la phosphorescence ?

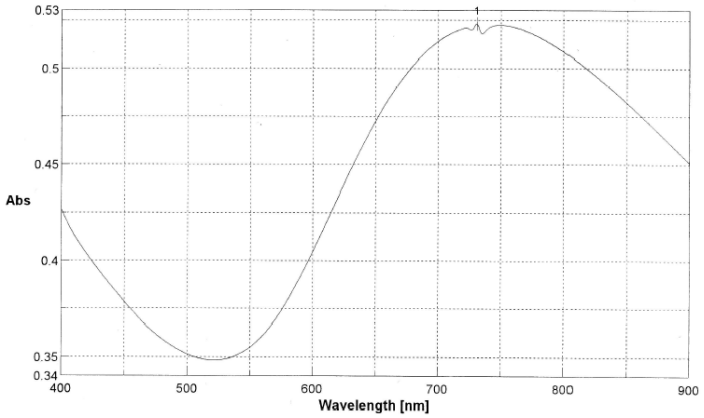
5.3. L'ytterbium possède seulement deux termes spectroscopiques.

a. Les déterminer et expliquer. Quel est le fondamental ?

b. On devrait donc observer une seule raie. En fait, celle-ci présente une structure fine. Proposer une explication.

III -Bleu de Prusse

En TP, vous avez électro-déposé du bleu de Prusse sur une lame conductrice. Ci-dessous est présenté le spectre UV-visible de la lame correspondante :



1. Quelle est l'origine de la couleur de ce solide ?

2. Qu'est-ce qui différencie les atomes métalliques dans la structure du bleu de Prusse (degré d'oxydation, spin) ?

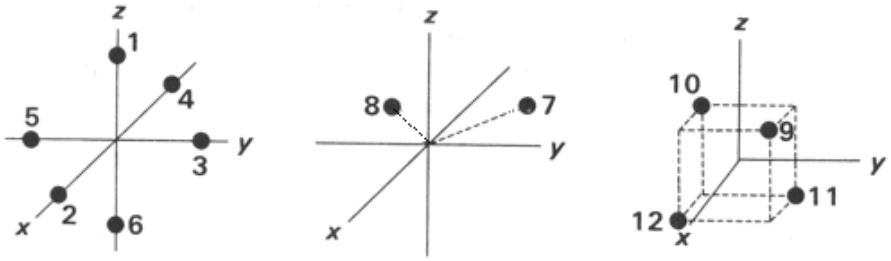
3. Expliquer le principe de l'électrodéposition du bleu de Prusse.

4. A la différence des molécules en solution, les solides présentent des spectres d'absorption « à seuil ». Pourquoi ? Quelles couleurs peuvent alors être observées ? Comment se fait-il que le solide formé ici soit bleu ?

Données

Nd : $6s^2 4f^4$
Yb : $6s^2 4f^{14}$
Fe : $4s^2 3d^6$

Modèle du recouvrement angulaire



	position ligand	OA du métal				
		z^2	x^2-y^2	xz	yz	xy
contributions σ	1	1	0	0	0	0
	2	¼	¾	0	0	0
	3	¼	¾	0	0	0
	4	¼	¾	0	0	0
	5	¼	¾	0	0	0
	6	1	0	0	0	0
	7	¼	3/16	0	0	9/16
	8	¼	3/16	0	0	9/16
	9	0	0	1/3	1/3	1/3
	10	0	0	1/3	1/3	1/3
	11	0	0	1/3	1/3	1/3
	12	0	0	1/3	1/3	1/3
contributions π	1	0	0	1	1	0
	2	0	0	1	0	1
	3	0	0	0	1	1
	4	0	0	1	0	1
	5	0	0	0	1	1
	6	0	0	1	1	0
	7	0	¾	¼	¾	¼
	8	0	¾	¼	¾	¼
	9	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
	10	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
	11	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
	12	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9