

2 – COULEURS ET DIAGRAMMES DE TANABE-SUGANO

A. Diagramme de Tanabe-Sugano



Figure 1. A gauche un rubis, à droite une émeraude

Le rubis et l'émeraude doivent tous deux leur couleur (**figure 1**) à la présence de quelques ions Cr^{3+} qui remplacent Al^{3+} dans la matrice cristalline incolore (corindon et béryl, respectivement). Dans les deux cas, la couleur est due à des transitions $d-d$ de l'ion placé dans un champ de ligands octaédrique. Or, le champ de ligands lève la dégénérescence des 5 orbitales d en 2 groupes d'orbitales t_{2g} et e_g . Si les transitions $t_{2g} \rightarrow e_g$ étaient toutes équivalentes, on devrait observer une seule bande d'absorption. L'expérience montre qu'en fait on en observe 2. Cela est dû au fait qu'il faut tenir compte d'une autre interaction que celle du champ de ligands : la répulsion électronique (RE).

Examinons qualitativement le problème : s'il y a un électron dans chacune des t_{2g} , ce n'est pas équivalent de faire une transition de l'une quelconque des t_{2g} vers l'une des e_g . Par exemple, dans le cas d'une transition $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$, il y a une forte augmentation de la répulsion électronique, car il y a déjà de la densité électronique suivant z (les électrons dans d_{xz} et d_{yz}). Dans le cas d'une transition $d_{xz} \rightarrow d_{z^2}$, l'effet est moindre. Par conséquent il y aura deux transitions apparaissant à des énergies différentes. Les autres transitions $t_{2g} \rightarrow e_g$ possibles s'apparentent à l'un ou l'autre cas, il y aura donc deux bandes dans le spectre d'absorption. La position de ces 2 bandes va dépendre de la force du champ de ligands. Quantitativement, on trouve la valeur de ces transitions sur les diagrammes de Tanabe-Sugano.

On a étudié en cours ce qui se passe quand la répulsion électronique est forte devant l'effet du champ de ligands (cas dit : champ faible) et quand l'effet de la répulsion électronique est faible devant celui du champ de ligands (cas dit : champ fort).

On peut relier les deux approches terme à terme et dresser ainsi le diagramme de corrélation, autrement dit le *diagramme de Tanabe-Sugano*. Le diagramme complet de l'ion Cr^{3+} est présenté **figure 2**. L'énergie E , en ordonnée, et la force du champ de ligands, $\Delta_o=10Dq$, en abscisse, sont normalisées par un terme B' , appelé paramètre de Racah, qui traduit l'effet de la répulsion électronique.

1. Entre quels niveaux ont lieu les absorptions conduisant à la couleur de l'ion dans sa matrice cristalline ?

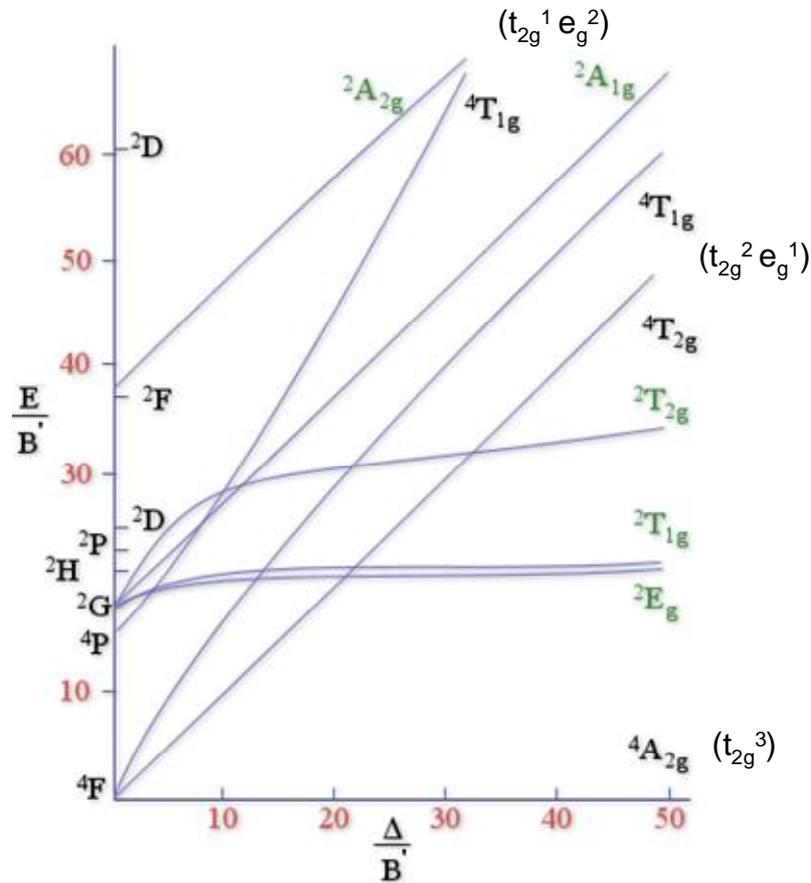


Figure 2. Diagramme de Tanabe-Sugano pour l'ion considéré.

2. Les spectres d'absorption pour le rubis et l'émeraude sont présentés figure 3.

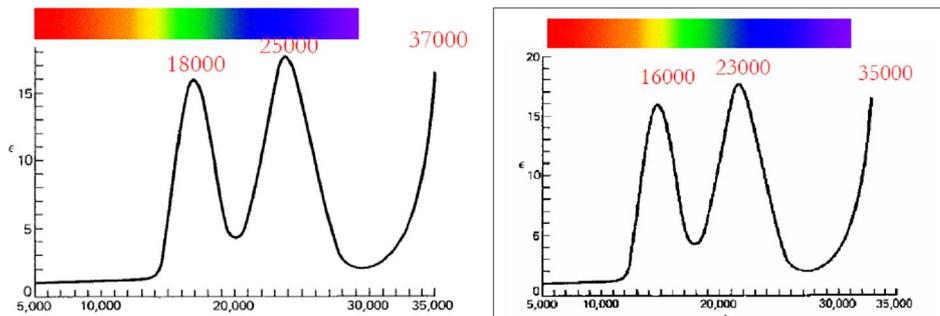


Figure 3. Spectres d'absorption du rubis et de l'émeraude.

Quel spectre correspond au rubis, à l'émeraude ?

3. Pourquoi le diagramme de TS de cette configuration permet-il de déterminer directement Δ_o ? Indiquer Δ_o dans chaque cas.
4. Pour déterminer B' , on peut effectuer une résolution graphique, connaissant les valeurs des énergies des deux premières transitions E_1 et E_2 . On calcule le rapport E_2/E_1 et on se place sur le diagramme. On en déduit alors Δ_o/B' d'où B' . Dans la pratique, c'est assez difficile à faire

avec des diagrammes peu précis. Par le calcul, on peut montrer que, dans un cas général, pour les transitions d^n considérées, le rapport inverse E_1/E_2 varie suivant le graphe présenté **figure 4** :

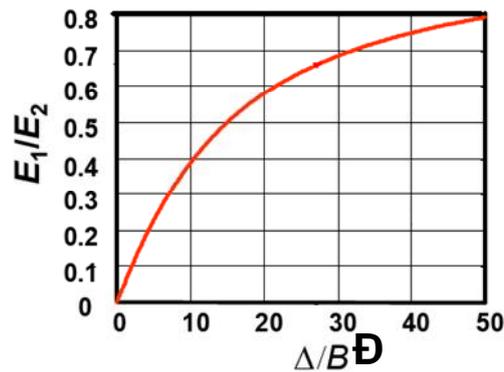


Figure 4. Variation du rapport des énergies des 2 premières transitions en fonction de $10Dq/B'$.

En déduire la valeur de B' dans chaque cas. Comment ces valeurs se comparent-elles au paramètre B de l'ion libre ($B(\text{Cr}^{3+})=920 \text{ cm}^{-1}$) ? Sachant que la valeur de B est une mesure de la répulsion électronique, que peut-on en déduire ?

B. Séries spectrochimique et néphélauxétique. Transition HS/BS.

Le cobalt (III) forme des complexes octaédriques avec un grand nombre de ligands. En fonction de la force du ligand, on observera un Δ_o plus ou moins grand. Le Δ_o peut être calculé par la formule de Jørgensen :

$$\Delta_o = f_{\text{ligand}} \times g_{\text{ion}}$$

On a vu précédemment que les diagrammes de TS étaient normalisés par le paramètre B' du complexe. Une formule empirique similaire à celle de Jørgensen permet d'obtenir une valeur approchée de B' :

$$B' = B(1 - h_{\text{ligand}} \times k_{\text{ion}})$$

Les valeurs de f , g , h et k sont tabulées (**figure 5**) pour les différents ions et ligands.

1. Pour le Co(III) libre, on donne $B = 1100 \text{ cm}^{-1}$. Calculer une estimation de Δ_o et B' pour les complexes de cobalt suivants : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$
2. Quelle est la configuration électronique du Co(III) ? La **figure 6** montre le diagramme TS correspondant. A quoi correspond la ligne verticale vers $\Delta/B=18$? Retrouver les termes spectroscopiques fondamentaux de part et d'autre de cette ligne. Que deviennent-ils dans un champ octaédrique ? Combien y a-t-il de transitions possibles, de part et d'autre ? De quel côté vont se trouver les complexes précédents ? Pourquoi ?
3. La **figure 7** montre le spectre UV-visible de 4 de ces composés. Pour obtenir une valeur expérimentale de Δ_o et B' , il faut se placer sur le diagramme TS en utilisant les valeurs des transitions mesurées sur les spectres. On repère les deux premières transitions sur le

diagramme. On calcule le rapport E_2/E_1 expérimental et on se positionne sur le diagramme. E/B' donne alors B' . Le positionnement en abscisse Δ_o/B' permet de déterminer Δ_o .

Métal	g	k	Ligand	f	h
Co ²⁺	9.3	0.24	6 Br	0.76	2.3
Co ³⁺	19.0	0.35	6CH ₃ CO O	0.96	-
Cr ²⁺	14.1	-	6Cl	0.80	2.0
Cr ³⁺	17.0	0.21	6CN	1.7	2.0
Cu ²⁺	12.0	-	6NCS	1.03	-
Fe ²⁺	10.0	-	edta	1.20	-
Fe ³⁺	14.0	0.24	3 dtp	0.86	2.8
Ir ³⁺	32	0.3	3 dip	1.43	-
Mn ²⁺	8.5	0.07	3 en	1.28	1.5
Mn ³⁺	21	-	6 F	0.90	0.8
Mn ⁴⁺	23	0.5	3 glycine	1.21	-
Mo ³⁺	24	0.15	6 H ₂ O	1.00	1.0
Ni ²⁺	8.9	0.12	6NH ₃	1.25	1.4
Pt ⁴⁺	36	0.5	6NO ₂	1.5	-
Re ⁴⁺	35	0.2	6OH	0.94	-
Rh ³⁺	27.0	0.3	3 ox	0.98	1.5
Ti ³⁺	20.3	-	3 phen	1.43	-
V ²⁺	12.3	0.08	6 py	1.25	-
V ³⁺	18.6	-	6 urea	0.91	1.2

Figure 5. Facteurs d'ion et de ligands pour le calcul de Δ_o et B' (les valeurs g doivent être multipliées par 1000 pour obtenir Δ_o en cm^{-1}).

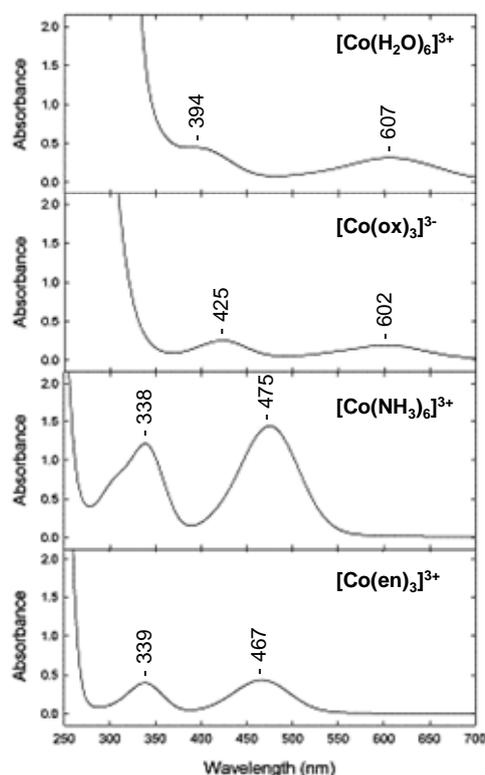


Figure 7. Spectres UV-visible de complexes de cobalt (III).

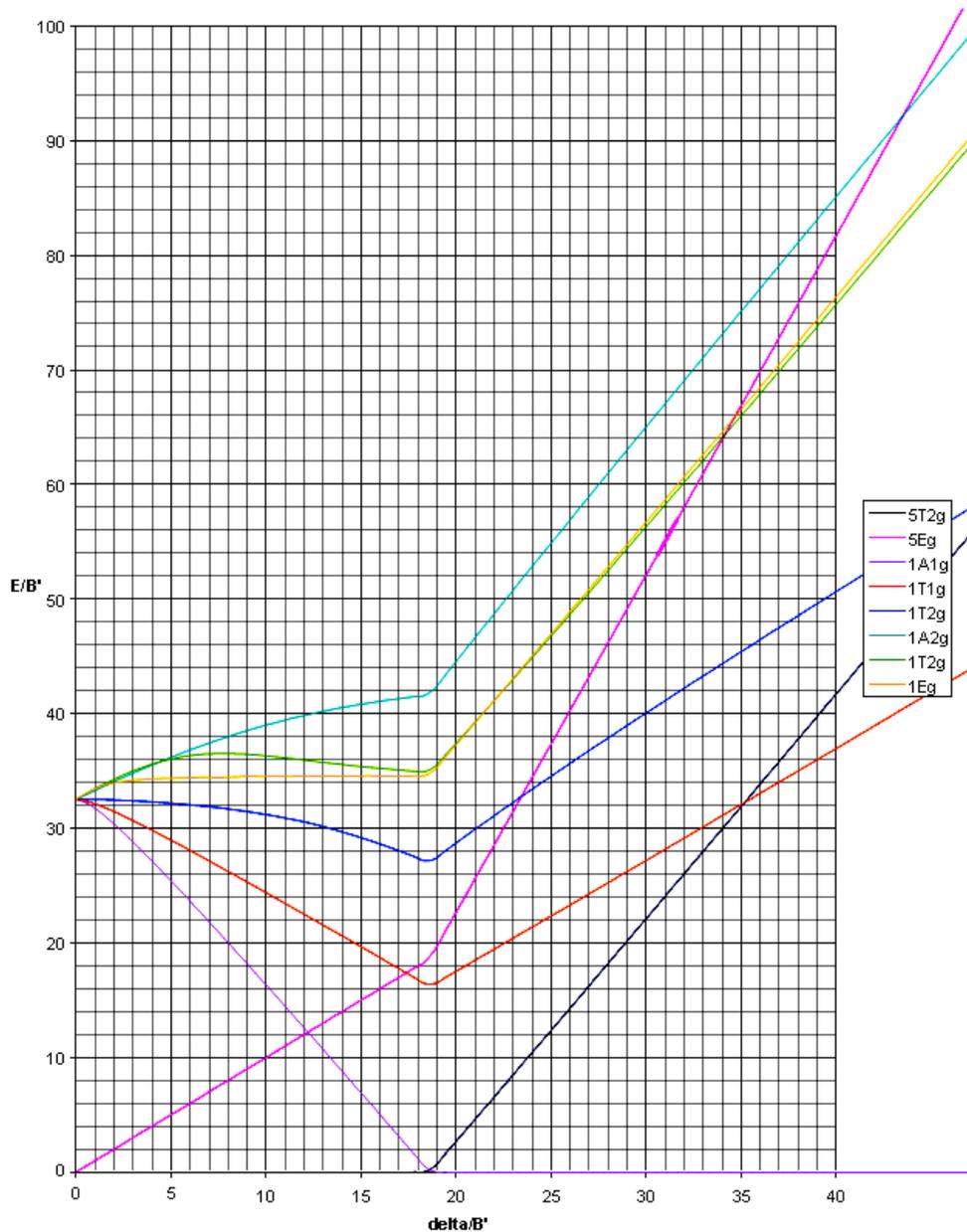


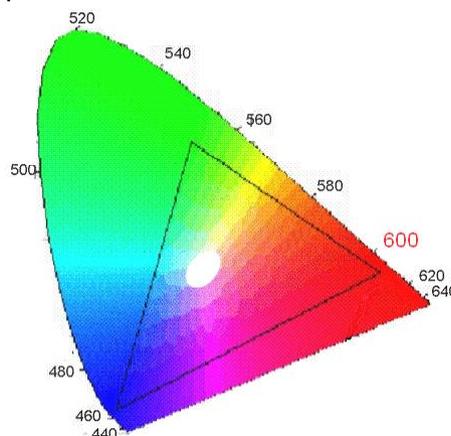
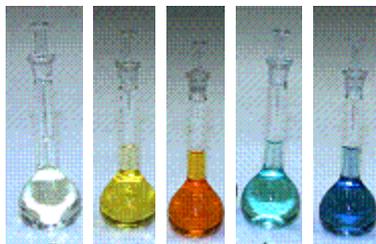
Figure 6. Diagramme TS pour la configuration considérée (tableau des valeurs en annexe)

Compléter le tableau pour les différents complexes. Les valeurs pour le complexe cyano ont été calculées d'après des valeurs qui sortent des bornes du diagramme TS présenté. Pour les calculs, utiliser les valeurs du tableau données en annexe correspondant au diagramme de la figure 6 ou le fichier excel disponible sur <https://cours.espci.fr/site.php?id=193>. Exprimer les énergies en cm^{-1} .

Ligand	Δ_o <i>calculé</i>	B' <i>calculé</i>	λ_2 (nm)	λ_1 (nm)	E_2/E_1	E_1/B'	B'	Δ_o/B' expé	Δ_o expé
H ₂ O Ox ²⁻ NH ₃ en CN ⁻			256	309	1.20	92.3	350	97	33900

4. Discussion.

a. Attribuer sa couleur à chacun des complexes.



- b. Classer les ligands selon leur force (série spectrochimique). Expliquer le classement trouvé.
- c. Le paramètre B' est toujours plus petit dans le complexe que dans l'ion libre. On définit un rapport $\beta = B'/B$, qui vaut entre 0.2 et 1 pour les complexes des métaux de transition. Ce rapport permet un nouveau classement des ligands qu'on appelle la série néphélauxétique. Classer les ligands suivant cette série. Par le calcul, indiquer où se situeraient $[\text{Co}(\text{F})_6]^{3-}$ et $[\text{Co}(\text{Br})_6]^{3-}$ dans cette série. Proposer une explication.

C. Equivalence O_h - T_d

I. Correspondance O_h - T_d .

Les diagrammes de TS pour la symétrie T_d se déduisent de ceux établis pour la symétrie O_h . En effet, toutes les configurations donnent un terme fondamental D ou F , sauf la configuration d^5 . La décomposition dans le champ de ligands donnera $E+T$ pour D , et $A_2+T_1+T_2$ pour F . Le tableau suivant indique, dans l'ordre des énergies croissantes, les différents niveaux obtenus pour toutes les configurations octaédriques et tétraédriques.

- a. Pourquoi n'y a-t-il pas de transition associée à la configuration d^5 ?
- b. En comparant les configurations d^1 - d^9 octaédriques, que constate-t-on ? En comparant les configurations octaédrique et tétraédrique de même d^n , que constate-t-on ? En déduire une formule générale liant $d^n (O_h)$ et $d^{10-n} (T_d)$.

configuration	Etat fondamental	Etats excités	Nb de bandes
d^1 oct	2T_2	2E	1
d^2 oct	3T_1 (F)	${}^3T_2, {}^3T_1$ (P), 3A_2	3
d^3 oct	4A_2	${}^4T_2, {}^4T_1$ (F), 4T_1 (P)	3
d^4 oct	5E	5T_2	1
d^5 oct	6A_1	-	0
d^6 oct	5T_2	5E	1
d^7 oct	4T_1 (F)	${}^4T_2, {}^4T_1$ (P), 4A_2	3
d^8 oct	3A_2	${}^3T_2, {}^3T_1$ (F), 3T_1 (P)	3
d^9 oct	2E	2T_2	1
d^1 tet	2E	2T_2	1
d^2 tet	3A_2	${}^3T_2, {}^3T_1$ (F), 3T_1 (P)	3
d^3 tet	4T_1 (F)	${}^4T_2, {}^4T_1$ (P), 4A_2	3
d^4 tet	5T_2	5E	1
d^5 tet	6A_1	-	0
d^6 tet	5E	5T_2	1
d^7 tet	4A_2	${}^4T_2, {}^4T_1$ (F), 4T_1 (P)	3
d^8 tet	3T_1 (F)	${}^3T_2, {}^3T_1$ (P), 3A_2	3
d^9 tet	2T_2	2E	1

II. Humidimètre à cobalt (suite)

Dans le préceptorat précédent, on a vu que le changement de couleur des cristaux de chlorure de cobalt était dû à un changement de géométrie du complexe. Les spectres d'absorption correspondants sont présentés **figure 8** :

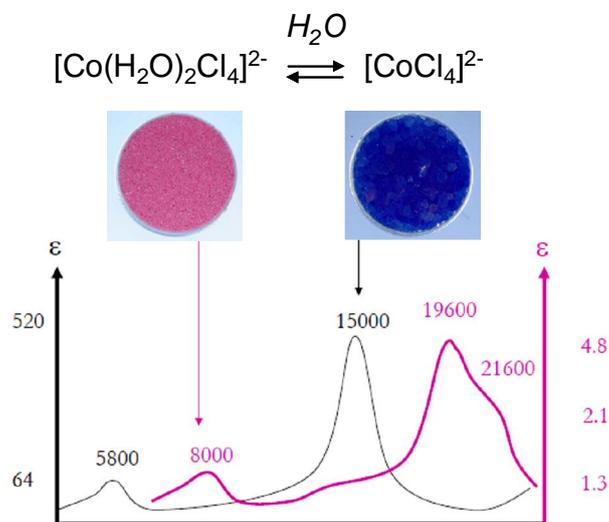


Figure 8. Spectres d'absorption des cristaux de cobalt en présence ou non de traces d'eau.

1. **Cas octaédrique.** Le diagramme de TS de la configuration correspondante est présenté **figure 9a**. Où faut-il se placer à peu près sur le diagramme pour retrouver les transitions ? En déduire une valeur approchée de B' .
2. **Cas tétraédrique.** D'après la question I., quel diagramme TS peut-on utiliser pour étudier le complexe $[\text{CoCl}_4]^{2-}$? La **figure 9b** en montre une version simplifiée. Combien y a-t-il de

transitions possibles ? Combien en voit-on sur le spectre du composé bleu ? Qu'en conclure sur les bandes effectivement observées dans le visible ?
 Compte-tenu de la nature des ligands, de quel côté du diagramme faut-il se placer ? En déduire une valeur de B' pour le complexe $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

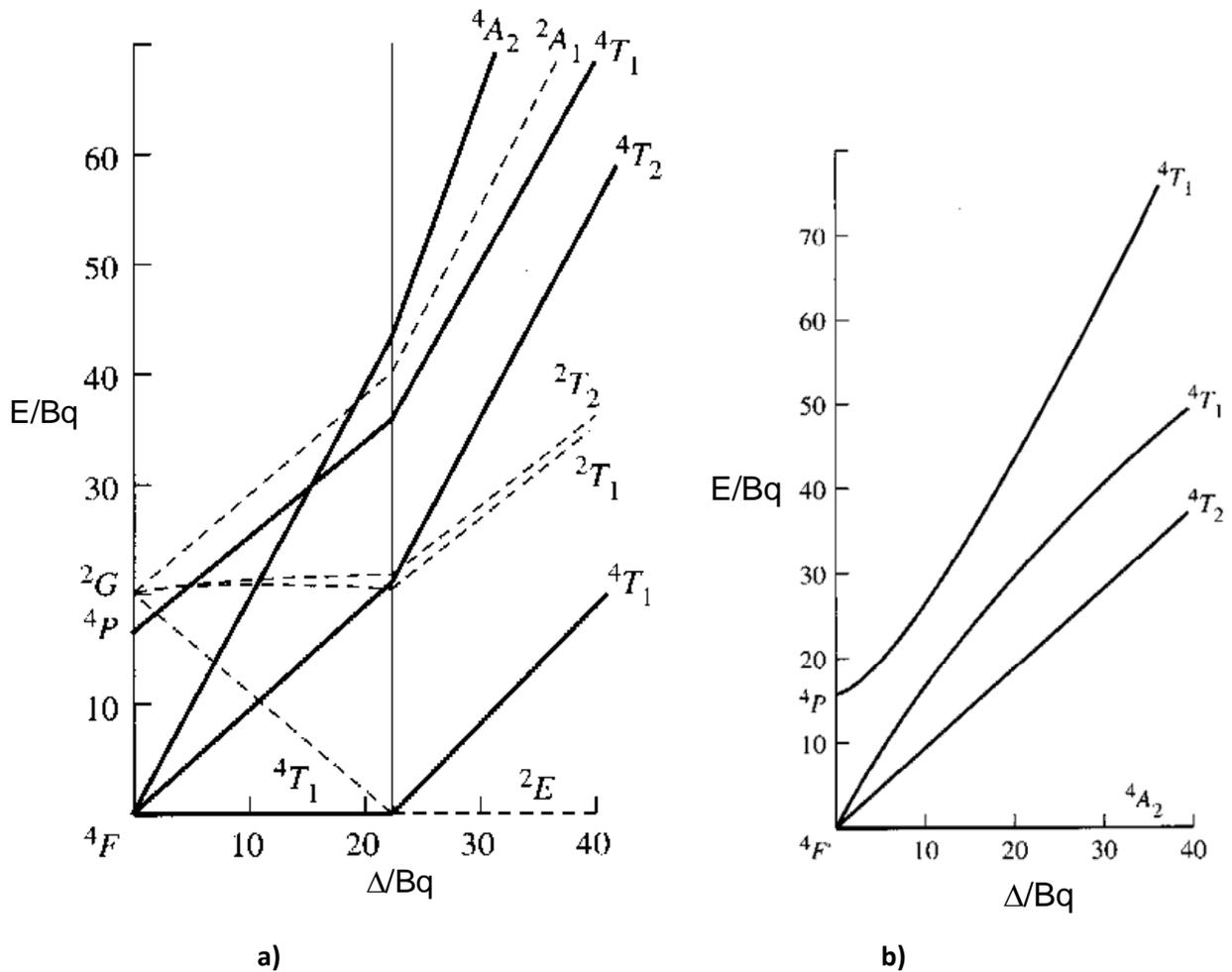


Figure 9. Diagrammes TS pour les configurations considérées.

Valeurs numériques du diagramme TS pour la configuration considérée (figure 8)

Δ/B	$^5T_{2g}$	5E_g	$^1A_{1g}$	$^1T_{1g}$	$^1T_{2g}$	$^1A_{2g}$	$^1T_{2g}$	1E_g
0	0	0	32,52222	32,52222	32,52222	32,52222	32,52222	32,52222
0,555556	0	0,555556	32,17308	32,34689	32,52273	32,9633	33,06529	33,08335
1,111111	0	1,111111	31,58108	32,05296	32,506	33,39734	33,56668	33,52713
1,666667	0	1,666667	30,84203	31,68489	32,47859	33,82388	34,03084	33,83185
2,222222	0	2,222222	30,01932	31,27263	32,44337	34,24243	34,45994	34,02251
2,777778	0	2,777778	29,14536	30,83299	32,40163	34,65249	34,85409	34,14252
3,333333	0	3,333333	28,23706	30,37528	32,3539	35,05355	35,2118	34,22272
3,888889	0	3,888889	27,30404	29,90487	32,3003	35,4451	35,53055	34,27997
4,444444	0	4,444444	26,35223	29,42504	32,24069	35,82664	35,80739	34,32315
5	0	5	25,38556	28,93791	32,17478	36,19767	36,03959	34,35713
5,555556	0	5,555556	24,40677	28,4449	32,10211	36,55772	36,22537	34,38478
6,111111	0	6,111111	23,41786	27,94703	32,02217	36,90636	36,36445	34,40785
6,666667	0	6,666667	22,42035	27,44505	31,93431	37,24318	36,45833	34,4275
7,222222	0	7,222222	21,4154	26,93951	31,83783	37,56785	36,51024	34,44449
7,777778	0	7,777778	20,40395	26,43088	31,73197	37,88007	36,5247	34,45939
8,333333	0	8,333333	19,38676	25,91949	31,6159	38,17964	36,50698	34,47258
8,888889	0	8,888889	18,36444	25,40565	31,48879	38,46641	36,4626	34,48437
9,444444	0	9,444444	17,33753	24,88958	31,34978	38,74033	36,39691	34,495
10	0	10	16,30645	24,37151	31,19803	39,00143	36,31485	34,50463
10,55556	0	10,55556	15,27159	23,85159	31,03277	39,2498	36,22081	34,51341
11,11111	0	11,11111	14,23328	23,32999	30,85331	39,48564	36,11863	34,52146
11,66667	0	11,66667	13,19178	22,80683	30,65905	39,70919	36,01153	34,52886
12,22222	0	12,22222	12,14736	22,28224	30,44955	39,92079	35,90223	34,53571
12,77778	0	12,77778	11,10023	21,75631	30,22455	40,12081	35,79292	34,54206
13,33333	0	13,33333	10,05058	21,22913	29,98392	40,30967	35,68532	34,54796
13,88889	0	13,88889	8,998595	20,7008	29,72775	40,48783	35,58076	34,55347
14,44444	0	14,44444	7,944421	20,17137	29,45626	40,65578	35,4802	34,55863
15	0	15	6,888201	19,64094	29,16982	40,81402	35,38431	34,56346
15,55556	0	15,55556	5,830061	19,10954	28,86894	40,96305	35,29346	34,56801
16,11111	0	16,11111	4,770116	18,57724	28,55422	41,1034	35,20786	34,57229
16,66667	0	16,66667	3,70847	18,0441	28,2263	41,23555	35,12754	34,57633
17,22222	0	17,22222	2,645221	17,51016	27,88589	41,36001	35,0524	34,58015
17,77778	0	17,77778	1,580455	16,97545	27,53372	41,47725	34,98227	34,58376
18,33333	0	18,33333	0,514252	16,44004	27,1705	41,58772	34,91692	34,5872
18,88889	0,553313	19,4422	0	16,45725	27,35025	42,24518	35,40939	35,14377
19,44444	1,62217	21,06661	0	16,98937	28,03589	43,41227	36,42164	36,21572
20	2,692257	22,69226	0	17,5221	28,71375	44,57507	37,43904	37,28876
20,55556	3,763515	24,31907	0	18,05543	29,38438	45,73389	38,46125	38,36284
21,11111	4,835888	25,947	0	18,58931	30,04832	46,88901	39,48795	39,4379
21,66667	5,909326	27,57599	0	19,12374	30,70603	48,04071	40,51882	40,51391
22,22222	6,98378	29,206	0	19,65867	31,35798	49,18925	41,55355	41,59082
22,77778	8,059206	30,83698	0	20,1941	32,00458	50,33485	42,59189	42,6686
23,33333	9,135563	32,4689	0	20,73	32,64622	51,47774	43,63356	43,74721
23,88889	10,21281	34,1017	0	21,26635	33,28324	52,61811	44,67834	44,82663
24,44444	11,29091	35,73536	0	21,80314	33,91596	53,75616	45,72602	45,90681
25	12,36983	37,36983	0	22,34034	34,5447	54,89206	46,77638	46,98773
25,55556	13,44954	39,0051	0	22,87795	35,16972	56,02596	47,82925	48,06936
26,11111	14,53001	40,64112	0	23,41595	35,79127	57,15802	48,88447	49,15168
26,66667	15,6112	42,27786	0	23,95431	36,40958	58,28837	49,94188	50,23466
27,22222	16,69309	43,91531	0	24,49304	37,02486	59,41714	51,00133	51,31827
27,77778	17,77565	45,55343	0	25,03212	37,63732	60,54445	52,06271	52,40249
28,33333	18,85887	47,1922	0	25,57154	38,24712	61,67039	53,12589	53,48731
28,88889	19,94271	48,83159	0	26,11128	38,85444	62,79507	54,19076	54,5727
29,44444	21,02715	50,47159	0	26,65133	39,45943	63,91858	55,25723	55,65864

30	22,11217	52,11217	0	27,19169	40,06222	65,04101	56,3252	56,74511
30,55556	23,19776	53,75332	0	27,73234	40,66295	66,16243	57,39458	57,8321
31,11111	24,28389	55,395	0	28,27328	41,26174	67,28291	58,46531	58,91959
31,66667	25,37055	57,03722	0	28,81449	41,8587	68,40251	59,5373	60,00756
32,22222	26,45771	58,67994	0	29,35597	42,45394	69,52131	60,61049	61,096
32,77778	27,54537	60,32315	0	29,89771	43,04754	70,63936	61,68481	62,18489
33,33333	28,6335	61,96683	0	30,4397	43,63961	71,75671	62,76022	63,27422
33,88889	29,72209	63,61098	0	30,98194	44,23022	72,8734	63,83666	64,36397
34,44444	30,81113	65,25558	0	31,52442	44,81945	73,98948	64,91407	65,45414
35	31,9006	66,9006	0	32,06713	45,40738	75,105	65,99241	66,54471
35,55556	32,99049	68,54605	0	32,61006	45,99406	76,22	67,07164	67,63567
36,11111	34,08079	70,1919	0	33,15321	46,57958	77,3345	68,15171	68,727
36,66667	35,17148	71,83815	0	33,69657	47,16397	78,44854	69,23259	69,8187
37,22222	36,26256	73,48478	0	34,24014	47,7473	79,56215	70,31425	70,91076
37,77778	37,354	75,13178	0	34,78391	48,32963	80,67537	71,39664	72,00316
38,33333	38,44581	76,77914	0	35,32788	48,911	81,78821	72,47975	73,0959
38,88889	39,53797	78,42686	0	35,87204	49,49145	82,90071	73,56353	74,18896
39,44444	40,63047	80,07492	0	36,41638	50,07103	84,01289	74,64797	75,28235
40	41,7233	81,7233	0	36,96091	50,64978	85,12476	75,73303	76,37604
40,55556	42,81646	83,37201	0	37,50561	51,22773	86,23634	76,81869	77,47004
41,11111	43,90993	85,02104	0	38,05049	51,80493	87,34767	77,90494	78,56432
41,66667	45,0037	86,67037	0	38,59553	52,38141	88,45875	78,99173	79,6589
42,22222	46,09778	88,32	0	39,14074	52,95719	89,5696	80,07907	80,75375
42,77778	47,19214	89,96991	0	39,6861	53,53232	90,68023	81,16692	81,84887
43,33333	48,28678	91,62011	0	40,23163	54,10681	91,79066	82,25526	82,94426
43,88889	49,3817	93,27059	0	40,7773	54,6807	92,90091	83,34409	84,03991
44,44444	50,47688	94,92133	0	41,32313	55,25401	94,01098	84,43338	85,1358
45	51,57233	96,57233	0	41,8691	55,82676	95,12089	85,52312	86,23194
45,55556	52,66803	98,22359	0	42,41521	56,39898	96,23064	86,61329	87,32832
46,11111	53,76398	99,87509	0	42,96146	56,97069	97,34026	87,70388	88,42493
46,66667	54,86017	101,5268	0	43,50785	57,54191	98,44974	88,79487	89,52178
47,22222	55,9566	103,1788	0	44,05437	58,11266	99,5591	89,88626	90,61884
47,77778	57,05326	104,831	0	44,60102	58,68296	100,6683	90,97802	91,71612
48,33333	58,15014	106,4835	0	45,1478	59,25282	101,7775	92,07015	92,81361
48,88889	59,24725	108,1361	0	45,6947	59,82227	102,8865	93,16264	93,91131
49,44444	60,34456	109,789	0	46,24173	60,39131	103,9954	94,25547	95,00921
50	61,44209	111,4421	0	46,78887	60,95997	105,1043	95,34863	96,1073