

1 – COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION – PROPRIETES OPTIQUES

Ce préceptorat illustre les notions suivantes :

Champ de ligands, modèle du recouvrement angulaire, série spectrochimique, énergie de stabilisation et géométrie préférentielle, transitions d-d, effet Jahn-Teller.

I. Théorie du champ de ligands – série spectrochimique

On donne les spectres électroniques de certains complexes octaédriques de Ni(II).

Ion complexe $\nu_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{NiA}_6]^{2+}$	$[\text{NiB}_6]^{2+}$	$[\text{NiC}_6]^{2+}$
	8700	11500	12700	6460

Pour un ion donné, on peut classer les ligands qui produisent les complexes (série spectrochimique) ainsi que les valeurs relatives de Δ_o de chaque ligand. Comme, non seulement la position des ligands et la valeur relative des Δ_o , sont maintenues d'un ion métallique à un autre, il est souvent possible d'estimer la valeur absolue de Δ_o . On définit ainsi un facteur f du ligand et un facteur g de l'ion, tels que :

$$\Delta_o = f \times g$$

Dans ce classement, le ligand H_2O est pris comme référence ($f=1$) et l'ion hexahydrate permet de calculer le facteur g de l'ion.

1. Indiquez le Δ_o de l'ion nickel hydraté. Déterminez alors le facteur g de l'ion nickel et les facteurs f des ligands A, B et C.
2. Indiquez comment évolueraient les valeurs de Δ_o si l'on remplaçait les ions Ni^{2+} par des ions Ni^{3+} , des ions Pt^{2+}
3. Les trois ligands A, B et C figurent parmi les espèces suivantes : ion iodure, ammoniac et monoxyde de carbone. Identifiez chaque ligand et justifiez votre raisonnement.
4. Calculez les valeurs de Δ_o pour les mêmes ligands avec le Fe^{2+} et discuter de l'état de spin de l'ion métallique dans chacun des cas.

II. Modèle du recouvrement angulaire – énergie de stabilisation

On cherche à connaître la géométrie préférentielle du $\text{Ru}(\text{CO})_5$. En effet, un complexe du type MD_5 peut présenter deux géométries distinctes, l'une de symétrie D_{3h} et l'autre de symétrie C_{4v} .

Pour déterminer la géométrie de ce complexe, on va utiliser le modèle du recouvrement angulaire et estimer les énergies de stabilisation respectives.

1. Donner le degré d'oxydation et la configuration électronique du ruthénium dans $\text{Ru}(\text{CO})_5$.
2. Représenter $\text{Ru}(\text{CO})_5$ dans les deux symétries possibles.
3. A l'aide du modèle du recouvrement angulaire donné en *annexe*, et pour chacune des deux symétries, établir le diagramme des orbitales d du ruthénium dans $\text{Ru}(\text{CO})_5$.
4. Pour chacune des géométries, déterminer l'énergie de stabilisation du complexe. Cette énergie sera exprimée en fonction de ε_σ , et on prendra $\varepsilon_\pi = \frac{1}{4} \varepsilon_\sigma$. On ne tiendra pas compte de l'énergie d'appariement dans ce calcul. Conclure alors sur la géométrie préférentielle du complexe $\text{Ru}(\text{CO})_5$ et comparer avec celle du complexe $\text{Fe}(\text{CO})_5$, dont la géométrie, déterminée par RX, est D_{3h} . Le cas échéant, proposer une explication.

III. Humidimètre à cobalt

Dans un environnement humide, les cristaux bleus de chlorure de cobalt deviennent rose clair. Ce phénomène réversible permet de fabriquer des capteurs d'humidité. Les spectres d'absorption correspondants sont présentés **figure 1** :

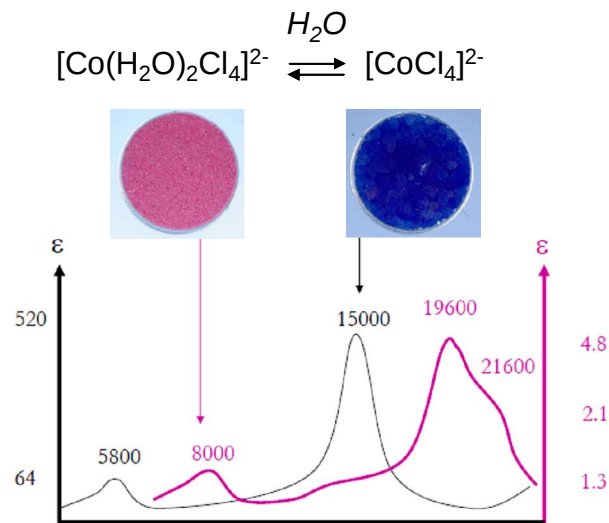
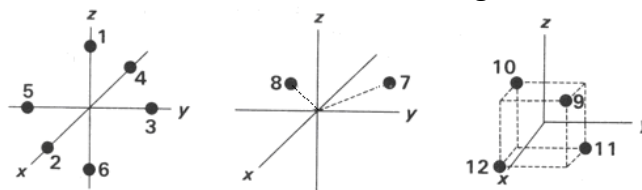


Figure 1. Spectres d'absorption des cristaux de cobalt en présence ou non de traces d'eau.

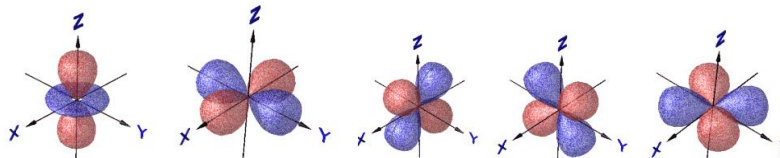
1. Quel est le degré d'oxydation du cobalt et sa configuration électronique?
2. Quelle est la géométrie du complexe dans chaque cas ?
3. En utilisant le modèle du recouvrement angulaire, retrouver la relation liant l'éclatement des orbitales d dans un champ octaédrique Δ_o et tétraédrique Δ_t .
4. Pour chaque complexe, retrouver la valeur du champ par la formule de Jørgensen. Comparer aux valeurs expérimentales.
5. Quelle est la nature des transitions observées ? Discuter la valeur des coefficients d'extinction.

ANNEXE

Modèle du recouvrement angulaire



On notera que les positions 7 et 8 sont dans le plan (xy)

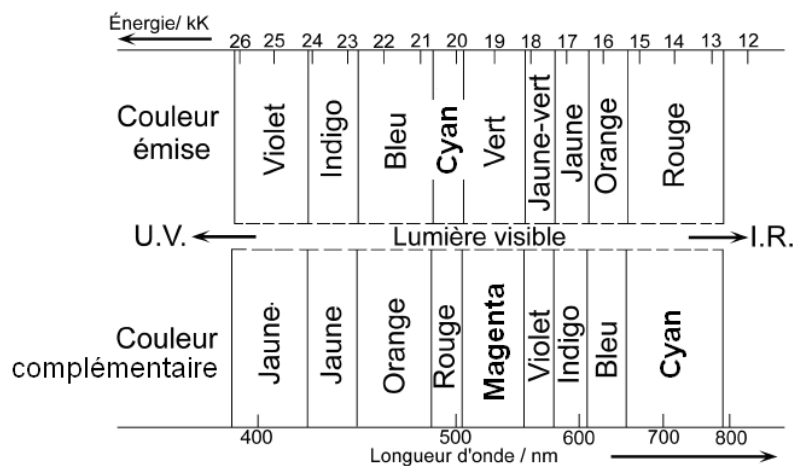


		OA du métal								OA du métal					
		Z^2	X^2-Y^2	XZ	YZ	XY				Z^2	X^2-Y^2	XZ	YZ	XY	
contributions σ	1	1	0	0	0	0		contributions π	1	0	0	1	1	0	
	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0			2	0	0	1	0	1	
	3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0			3	0	0	0	1	1	
	4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0			4	0	0	1	0	1	
	5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0			5	0	0	0	1	1	
	6	1	0	0	0	0			6	0	0	1	1	0	
	7	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	0	0	$\frac{9}{16}$			7	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	
	8	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	0	0	$\frac{9}{16}$			8	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	
	9	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$			9	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	
	10	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$			10	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	
	11	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$			11	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	
	12	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$			12	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	

Energie d'appariement P en cm^{-1}

	M^{2+}	P	M^{3+}	P
d^4	Cr^{2+}	23500	Mn^{3+}	28000
d^5	Mn^{2+}	25500	Fe^{3+}	30000
d^6	Fe^{2+}	17000	Co^{3+}	21000
d^7	Co^{2+}	22500	Ni^{3+}	27000

Propriétés optiques des complexes de métaux de transition



$$1 \text{ kK} = 1000 \text{ cm}^{-1} = 11.963 \text{ J.mol}^{-1} = 0.1239 \text{ eV}$$

Série spectrochimique de ligands et leurs facteurs f

I^-		H_2O	1
Br^-	0.72	NCS^-	1.02
S_2^-		$p-CH_3C_6H_4NH_2$	1.15
SCN^-	0.73	NC^-	1.15
Cl^-	0.78	CH_3NH_2	1.17
$(C_2H_5O)_2PSe^-$	0.8	$H_2NCH_2CO_2^-$	1.18
N_3^-	0.83	CH_3CN	1.22
$(C_2H_5O)_2PS_2^-$	0.83	C_5H_5N	1.23
NO_3^-	0.78-0.9	NH_3	1.25
F^-	0.9	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	1.28
$(C_2H_5)_2NCS_2^-$	0.9	$NH(CH_2CH_2NH_2)_2$	1.30
$(CH_3)_2SO$	0.91	2,2'-bipyridyl	1.33
$(NH_2)_2CO$	0.92	1,10-phenantroline	1.34
CH_3COOH	0.94	NO_2^-	1.7
C_2H_5OH	0.97	$CH_3C(CH_2CH_2O)_3P$	1.7
$(CH_3)_2NCHO$	0.98	CN^-	1.7
OH^-	0.9-0.99	CO	1.7
$C_2O_4^{2-}$	0.99		

Paramètres de dédoublement du champ cristallin d'ions métalliques hydratés facteur g (en cm^{-1})

V^{2+}	12000			
Cr^{2+}	14000			
Mn^{2+}	8000			
Fe^{2+}	10000	Ru^{2+}	20000	
Co^{2+}	9000			
Ni^{2+}	8700			
Cu^{2+}	13000			
Ti^{3+}	20300			
V^{3+}	18000			
Cr^{3+}	17400	Mo^{3+}	24600	
Mn^{3+}	21000			
Fe^{3+}	14000	Ru^{3+}	28600	
Co^{3+}	18200	Rh^{3+}	27000	Ir^{3+} 32000
Mn^{4+}	23000	Tc^{4+}	30000	Pt^{4+} 36000

