

# TP1 Chimie Inorganique

## Complexes et couleur

MENARD Alexandre  
VIEILLEDENT Florent

28 avril 2023

### Introduction

Dans ce travail pratique nous étudions la couleur de complexe de métaux de transitions. Nous regardons l'influence de la géométrie et du ligand sur la couleur d'un complexe. Nous réalisons de spectre d'absorption UV-visible pour déterminer la longueur d'onde absorbée par les complexes.

## 1 Spectre UV-visible d'une solution de permanganate de potassium

Dans cette expérience, nous réalisons le spectre UV-visible d'un complexe de permanganate  $[MnO_4]^-$  et nous déterminons la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  et le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{max}$ .

### 1.1 Protocole

Une première solution de permanganate de concentration  $c_0 = 4 \times 10^{-3} M$  est préparée en dissolvant 0.03 g de permanganate de potassium  $KMnO_4$  dans de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 50 mL. La solution est ensuite diluée d'un facteur 10 en prélevant 10 mL qu'on introduit dans une fiole jaugée de 100 mL qu'on remplit ensuite avec de l'eau distillée. La nouvelle concentration est  $c = 4 \times 10^{-4} M$ .

## 1.2 Résultats

On réalise le spectre UV-visible de notre solution de permanganate.

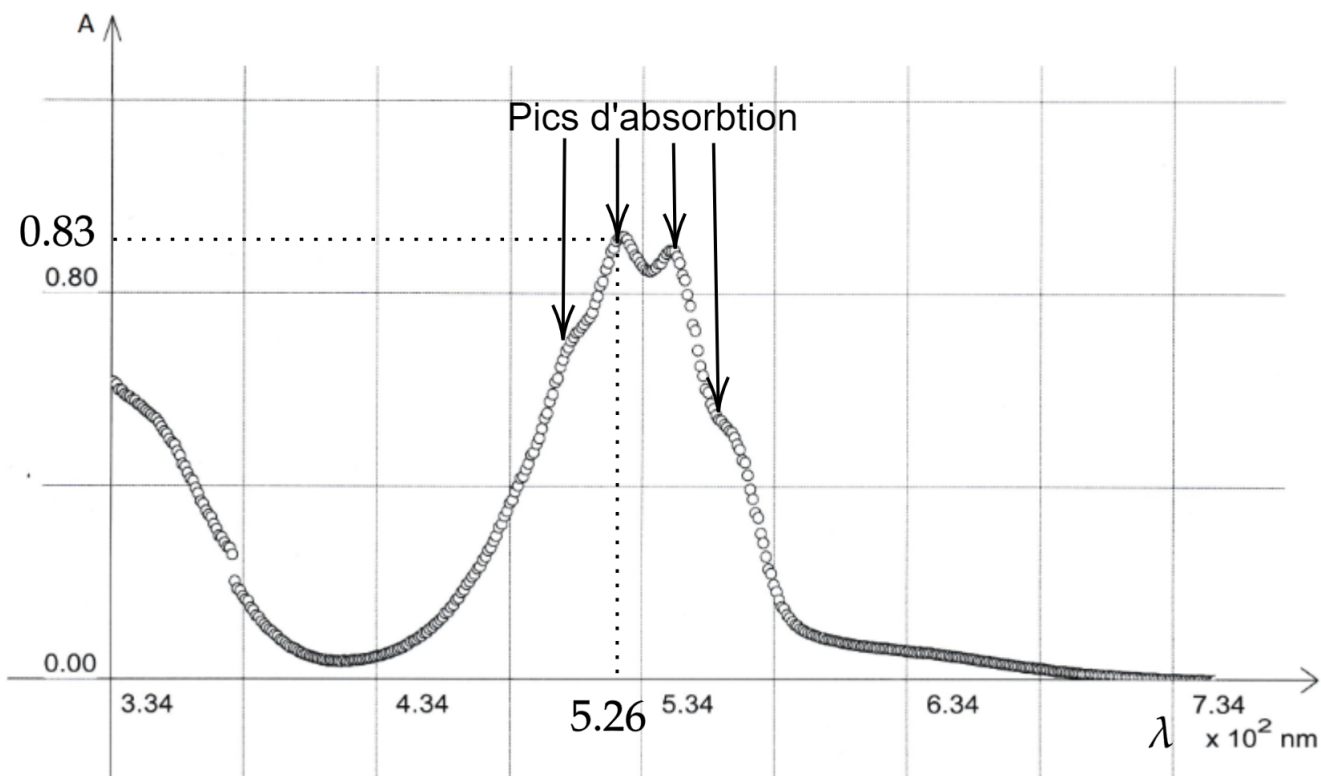


FIGURE 1 – Graphique de l'absorbance de la solution de permanganate de concentration  $10^{-4} M$  en fonction de la longueur d'onde

On observe 4 pics d'absorbances.

## 1.3 Théorie et interprétations des résultats

Dans le complexe permanganate, le manganèse  $Mn$  est dans un état d'oxydation  $+VII$  et son  $d^n = d^0$ . Comme il n'y a pas d'électrons dans les orbitales  $d$  du métal, aucune transition  $d-d$  n'est possible. On peut toujours observer des transferts de charge du ligand au métal (LMCT).

Comme il y a 4 atomes d'oxygène autour du métal, on peut s'attendre à 4 LMCT successifs, ce qui est en accord avec les 4 pics d'absorbances sur la figure (1).

On détermine la longueur d'onde absorbée  $\lambda_{max}$  et le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon_{max}$  pour le plus grand pic d'absorption. On obtient graphiquement  $\lambda_{max} = 526 nm$ .

Pour déterminer  $\epsilon_{max}$  on utilise la loi de Beer-Lambert :

$$\begin{aligned} A &= \epsilon_{max} \times c \times l \implies \epsilon_{max} = \frac{A}{c \times l} \\ &\implies \epsilon_{max} = \frac{0.93}{4 \times 10^{-4} \times 1} \\ &\implies \epsilon_{max} = 2325 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

On retrouve bien un  $\epsilon > 1000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , ce qui est attendu pour un transfert de charge.

## 2 Complexe de cobalt thermochrome : influence de la géométrie sur la couleur

Dans cette expérience nous étudions l'effet de la température sur la couleur d'un complexe de cobalt.

### 2.1 Protocole expérimental

0.6 g de chlorure de cobalt hexahydraté  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est dissout dans 5mL d'eau dans un bécher. 20 mL d'acétone sont ajoutés à l'aide d'une éprouvette graduée. La solution est refroidie dans un bain de glace, puis est chauffée dans un bain jusqu'à environ  $50^\circ\text{C}$ .

### 2.2 Observations

Avant l'ajout d'acétone on observe rose/rouge intense. \* Après l'ajout d'acétone et à basse température on observe quasiment la même couleur mais en moins intense. À haute température on observe une couleur bleue foncée.

### 2.3 Théorie et observation

Le cobalt peut former deux complexes différents dans notre solution : un complexe octaédrique avec le ligand aqua  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et un complexe tétraédrique avec le ligand chloro  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ . Dans les deux complexes, l'atome de cobalt est dans un état d'oxydation  $+II$  et a un  $d^n = d^7$ . On peut calculer les énergies de stabilisation associées aux 2 géométries : on obtient  $ESCC(\text{H}_2\text{O}) = -\frac{4}{5}\Delta_O$  et  $ESCC(\text{Cl}) = -8/15\Delta_O$ . Comme  $ESCC(\text{H}_2\text{O}) < ESCC(\text{Cl})$ , le complexe avec le ligand aqua est plus stable, ce sera donc le complexe majoritaire à basse température.

On a la relation  $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_O$ , on s'attend donc à ce que les longueurs d'ondes absorbées augmentent lorsqu'on passe de la géométrie octaédrique à la géométrie tétraédrique.

À basse température on observe une couleur rose/rouge, donc la couleur verte est absorbée ce qui correspond à une longueur d'onde absorbée  $\lambda_1 = 530\text{nm}$  et  $\Delta = \frac{1}{530 \times 10^{-7}} = 22200 \text{ cm}^{-1}$ .

À haute température on observe une couleur bleue, donc la couleur rouge est absorbée ce qui correspond à une longueur d'onde  $\lambda_2 = 630\text{nm}$  et  $\Delta = 15900 \text{ cm}^{-1}$ .

On a bien  $\lambda_1 < \lambda_2$  comme ce qu'avait prédit la théorie.

### 3 Série spectrochimique : influence du ligand sur la couleur

Dans cette expérience on s'intéresse à étudier l'influence du ligand sur la couleur d'un complexe de nickel.

#### 3.1 Protocol expérimental

Une solution à 0.4 M de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  est préparée en dissolvant 5.79 g dans de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 50 mL. On remplit une première graduée avec cette solution et une autre burette avec une solution d'éthylène diamine (en) à 0.4 M. On remplit 5 tubes à essais avec différentes proportions des 2 solutions.

Tube	Volume de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (en ml)	Volume de en (en ml)
1	10	0
2	8	2
3	6.7	3.3
4	5	5
5	2	8

TABLE 1 – Table des volumes introduits dans les tubes à essais

#### 3.2 Observations