

TP2 Chimie Inorganique

Complexes Thermochromes

MENARD Alexandre
VIEILLEDENT Florent

2 avril 2023

1 But

Dans ce travail pratique nous synthétisons et étudions les propriétés de deux complexes thermochromes : le tétrachloronickelate de bis(diéthylammonium) $((C_2H_5)_2NH_2)_2[NiCl_4]$ et le tétrachlorocuprate de bis(diéthylammonium) $((C_2H_5)_2NH_2)_2[CuCl_4]$.

2 Principe

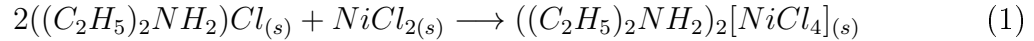
La géométrie d'un complexe peut dépendre de la température. Dans notre cas, les ligands chloro induisent une forte répulsion électronique entre ligands ce qui favorise une géométrie tétraédrique en absence de tout effet de l'environnement. Le contre ion $(C_2H_5)_2NH_2$ peut cependant former des liaisons hydrogènes avec les ligands chloro, ce qui favorise d'autre géométrie que celle tétraédrique. Ces liaisons hydrogènes n'étant possible qu'à basse température, la géométrie de nos complexes changent donc lorsqu'on augmente la température.

Ce changement de géométrie modifie l'énergie de transition, notamment celles des transitions d-d responsables de la couleur des complexes. Les longueurs d'ondes absorbées, et donc les couleurs des complexes, ne sont alors pas les mêmes selon la température.

3 Complexe de $((C_2H_5)_2NH_2)_2[NiCl_4]$

3.1 Synthèse

On synthétise le complexe avec la réaction suivante :



On pèse les masses suivantes de réactifs :

Nom	Masse (en g)	Masse molaire	Nombre de moles
$((C_2H_5)_2NH_2)Cl$	1.10	10.,5	1.0×10^{-2}
$NiCl_2$	0.65	129.6	5.0×10^{-2}

TABLE 1 – Table des masses de réactifs pour la première expérience

Les réactifs sont donc ajoutés en proportion stoechiométrique dans cette expérience d'après l'équation (1) et le tableau (1).

1.10 g de $((C_2H_5)_2NH_2)Cl$ et 0.65 g de $NiCl_2$ ont été mélangés dans un mortier pendant 10 minutes. $((C_2H_5)_2NH_2)Cl$ était sous la forme d'une poudre blanche et $NiCl_2$ une poudre orange. La poudre orange obtenue est séchée pendant 1 heure dans une étuve à $50^\circ C$. Le solide est refroidi dans un dessiccateur pendant 10 minutes. La poudre était alors jaune clair.

3.2 Propriétés thermochromes

Notre complexe a été placé sur un banc Kofler préalablement étalonné. Il a été déplacé jusqu'à l'observation d'un changement de couleur à une température $T_1 = 66 \pm 1^\circ C$. Le solide est alors passé du jaune clair à un bleu foncé.

À basse température, on a présence de liaisons hydrogènes entre $(C_2H_5)_2NH_2$ et les ligands chloro, ce qui favorise une géométrie octaédrique avec des chloro pontants. La couleur observée est alors jaune claire, la couleur absorbée est alors la couleur complémentaire, le violet. Cela correspond à une longueur d'onde absorbée $\lambda_1 \approx 420 \text{ nm}$. On peut calculer l'énergie de transition $\Delta E_1 = \frac{hc}{\lambda_1} = \frac{1237.8}{420} = 2.95 \text{ eV}$.

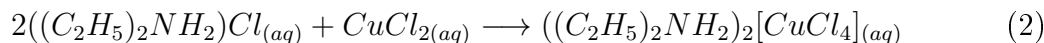
À haute température, on n'a plus de liaisons hydrogènes. La géométrie favorisée est la géométrie tétraédrique qui limite la répulsion électronique entre les ligands chloro. Le solide est alors bleu foncé, ce qui correspond à une couleur absorbée orange. La longueur d'onde absorbée est alors $\lambda_2 \approx 580 \text{ nm}$, on a alors $\Delta E_2 = 2.13 \text{ eV}$.

On a la relation $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$, avec Δ_t la différence d'énergie entre les orbitales d dans un complexe tétraédrique et Δ_o la différence d'énergie dans un complexe octaédrique. On s'attend donc à une diminution des énergies de transition lorsqu'on passe d'une géométrie octaédrique à une géométrie tétraédrique. Nos résultats expérimentaux sont en accords avec les prédictions théoriques, on a $\Delta E_2 < \Delta E_1$.

4 Complexe de $((C_2H_5)_2NH_2)_2[CuCl_4]$

4.1 Synthèse

On synthétise le complexe avec la réaction suivante :



On pèse nos réactifs :

Nom	Masse (en g)	Masse molaire	Nombre de moles
$((C_2H_5)_2NH_2)Cl$	1.10	10.,5	1.0×10^{-2}
$CuCl_2$	0.70	134.5	5.2×10^{-2}

TABLE 2 – Table des masses de réactifs pour la deuxième expérience

D'après l'équation (2) et le tableau (2) on remarque que $((C_2H_5)_2NH_2)Cl$ est le réactif limitant.

Une première solution est préparée dans un bécher en ajoutant 1.10 g de chlorure de diéthylammonium $((C_2H_5)_2NH_2)Cl$ solide et 8 mL d'isopropanol. 0.70 g de chlorure de cuivre anhydre $CuCl_2$ et 2 mL d'éthanol absolue sont ajoutés dans un autre bécher. La solution de chlorure de diéthylammonium est incolore et celle de chlorure de cuivre anhydre est verte foncée. Les deux solutions sont chauffées à environ $40^\circ C$ dans un bain d'eau jusqu'à dissolution des solides. La première solution est alors ajoutée dans le second bécher et la nouvelle solution est agitée à chaud pendant quelques minutes. La solution est refroidie à température ambiante quelques minutes puis est placée dans un bain de glace. Le complexe est précipité en frottant les parois du bécher avec un baguette de verre. Le précipité vert clair est filtré sous vide avec un fritté puis lavé avec de l'isopropanol froid et de l'éther diéthylique froid. Le résidu obtenu est alors séché quelques minutes à l'air libre.

On obtient une masse de complexe $m_{exp} = 0.87 \pm 0.05$ g, l'incertitude prenant en compte que le solide est hygroscopique, ce qui limite le temps de filtration et de séchage du solide. Cela correspond à un nombre de mol $n_{exp} = \frac{m_{exp}}{M_{complexe}} = \frac{0.87}{353.5} = 2.5$ mmol. Le nombre maximale de moles est $n_{theo} = \frac{n_{((C_2H_5)_2NH_2)Cl}}{\nu_{((C_2H_5)_2NH_2)Cl}} = 5.0$ mmol car le chlorure de diéthylammonium est le réactif limitant, avec $\nu_{((C_2H_5)_2NH_2)Cl}$ le coefficient stoechiométrique.

Le rendement est donc $r = \frac{n_{exp}}{n_{theo}} = \frac{2.5}{5.0} = 50\%$. CALCUL INCERTITUDE ASSOCIE ET DISCUSSION DU RENDEMENT

4.2 Propriétés thermochromes

5 Conclusion