



HAL
open science

Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II)

Jonathan Piard, Blaise Gatin-Fraudet, Aurélien Grenier, Timothé Maujean,
Louis Péault, Rachel Meallet-Renault

► **To cite this version:**

Jonathan Piard, Blaise Gatin-Fraudet, Aurélien Grenier, Timothé Maujean, Louis Péault, et al..
Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II). *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique
et de Chimie*, 2017, 111 (999), pp.1221-1252. hal-04067023

HAL Id: hal-04067023

<https://hal.science/hal-04067023>

Submitted on 13 Apr 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II)

par Jonathan PIARD, Blaise GATIN-FRAUDET,
Aurélien GRENIER, Timothé MAUJEAN, Louis PÉAULT

Département de chimie

ENS Paris-Saclay - 94235 Cachan Cedex

jonathan.piard@ens-paris-saclay.fr

bgatinfr@ens-paris-saclay.fr

aurelien.grenier@ens-paris-saclay.fr

timothe.maujean@ens-paris-saclay.fr

louis.peault@ens-paris-saclay.fr

et Rachel MÉALLET-RENAULT

Institut des sciences moléculaires d'Orsay (ISMO) - UMR 8214

Équipe biophysique et biophotonique - 91400 Orsay

rachel.meallet-renault@u-psud.fr

DANS CET ARTICLE, après une brève introduction sur le cobalt et le phénomène de thermochromisme, une étude de l'équilibre entre deux complexes de géométries différentes ($\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ octaédrique et CoCl_4^{2-} tétraédrique) du cobalt à l'état d'oxydation II (d^7) est proposée. Les propriétés optiques de ces deux complexes sont tout d'abord étudiées au moyen de la spectroscopie UV-Visible et des diagrammes de Tanabe-Sugano. Ces deux complexes présentent des couleurs différentes : rose pour $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et bleue pour CoCl_4^{2-} . Dans une deuxième partie, l'étude et l'analyse de l'évolution de la composition de ce système en équilibre (dans un mélange eau-acétone) avec la température sont proposées. L'évolution de la proportion de chacune des formes avec la température entraîne une variation de la couleur de la solution. On parle de thermochromisme de l'absorption.

1. INTRODUCTION

1.1. Le cobalt [1-2]

Le cobalt est un métal gris argenté connu par l'Homme depuis des siècles. Le cobalt fut découvert en 1735 par un chimiste suédois nommé Georg Brandt. Il a extrait ce composé d'un minerai qui par fusion donne un « Speiss » (ou un semi-métal). Lorsque le minerai est trop riche en cobalt, les speiss obtenus sont très cassants et quasi impossibles à traiter à l'époque. Les mineurs allemands pensaient donc que ce minerai était ensorcelé et l'appelèrent Kobald (lutin en allemand) pour faire référence à un folklore germanique qui veut que des elfes ou lutins volaient le minerai d'argent pour le transformer en minerai bleu. Le nom cobalt vient donc du nom du minerai dont il est extrait.

Il a pour symbole Co et son numéro atomique est $Z = 27$. Il se situe dans le bloc d à la quatrième période et la neuvième colonne et sa configuration électronique est la suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ ou $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$. Il s'agit d'un métal de transition selon la définition IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, en français Union internationale de chimie pure et appliquée), car il s'agit d'un élément où au moins un degré d'oxydation stable présente une sous-couche d partiellement remplie. Sa masse atomique est de $58,93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et sa densité de 8,9. Les degrés d'oxydation les plus courants pour le cobalt sont 0, II et III. Les degrés I, IV et V peuvent également être rencontrés.

Le cobalt est un élément très peu abondant dans la croûte terrestre avec une teneur en masse inférieure à 0,003 % (entre 25 et 30 ppm). Le cobalt ne se trouve généralement pas à l'état natif, mais sous forme de nombreux oxydes (CoO , Co_3O_4), carbonates (CoCO_3), sulfures (CoS_2 , Co_3S_4), arséniures (smaltite : CoAs_2) et thioarséniures (cobaltite : CoAsS). Les minerais exploités contiennent généralement des teneurs en masse variant entre 0,5 et 2,5 % en cobalt. Ce dernier est souvent associé au cuivre ou au nickel et constitue un co-produit lors du traitement métallurgique de ces métaux. En 2013, la production mondiale annuelle de cobalt s'élève à 62 000 tonnes ce qui la place très loin derrière celle de fer (1,58 milliard), d'aluminium (45 millions), de cuivre (16,7 millions de tonnes) ou encore de zinc (13,6 millions de tonnes). Cette production est même près de vingt-cinq fois inférieure à celle du nickel (1,5 - 2 millions). Le principal producteur de cobalt est la République démocratique du Congo (RDC) avec près de la moitié de la production mondiale. Puis viennent ensuite dans l'ordre le Canada (6,5 %), la Chine (6 %), la Russie (5,6 %) et l'Australie (5,4 %). Les autres pays producteurs sont la Zambie, Cuba, le Brésil, la Nouvelle-Calédonie et le Maroc. Au rythme actuel, les ressources en cobalt seront épuisées en 2120 [3].

Dans les conditions normales de pression et de température, le cobalt est un solide cristallin de structure hexagonale compacte. Sa température de fusion est de $1495 \text{ }^\circ\text{C}$. Le cobalt possède également des propriétés magnétiques puisqu'il s'agit d'un matériau ferromagnétique (au même titre que le nickel ou le fer), c'est-à-dire qu'il a la propriété de s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Au-dessus d'une certaine température, appelée température de Curie, les matériaux ferromagnétiques perdent leur propriété d'aimantation et deviennent paramagnétiques. Pour le cobalt, la température de Curie est de 1394 K ($1121 \text{ }^\circ\text{C}$). L'oxyde de cobalt CoO est amphotère (il peut être suivant le contexte oxyde acide ou oxyde basique) au même titre que l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . Le cobalt est un oligo-élément indispensable qui entre dans la composition de la vitamine B12 (*i.e.* la cobalamine) et que l'on retrouve dans de nombreux aliments (lentilles, champignons type chanterelles, stabilisateur dans la bière...). Il n'y a pas de symptômes susceptibles de traduire une carence en cobalt. En revanche, en trop grande quantité, il peut engendrer des troubles ou entraîner des dysfonctionnements de la glande thyroïde et du cœur notamment chez les enfants.

Durant l'Antiquité, il était par exemple utilisé pour colorer le verre et les céramiques d'un bleu intense. En 2013, le cobalt était majoritairement utilisé (61 % de sa consommation) pour deux grandes applications :

- ◆ pour 42 % dans les batteries de type Ni-Cd, Ni-hydrures métalliques (Ni-MH) et lithium-ion où il est utilisé en tant qu'électrode ;
- ◆ pour 19 % dans les super alliages capables de résister aux hautes températures Fe-Co-Ni. Ces alliages réfractaires sont notamment utilisés dans des turbines à gaz et des turboréacteurs pour l'aéronautique.

Des applications secondaires du cobalt dans le domaine de la catalyse (sous forme de Co_3O_4 dans le procédé Fischer-Tropsch en pétrochimie, de $\text{Co}(\text{CO})_8$ dans le cas de la réaction de Pauson Khand ou de $\text{HCo}(\text{CO})_4$ dans le cas de l'hydroformylation), de l'orthopédie ou de l'orthodontie sous forme d'alliage Co-Cr (armatures de prothèses) ou encore des aimants permanents (AlNiCo, Sm-Co) ou des bandes magnétiques d'enregistrement peuvent être citées. Sous forme d'oxyde, Co_3O_4 peut également servir de pigment (verts et bleus de cobalt) dans des verres, émaux et céramiques. Le bleu de cobalt est le CoAl_2O_4 de structure spinelle. L'oxyde de cobalt CoO est quant à lui employé afin d'enlever la couleur jaune prise par certains verres suite à la présence de traces d'oxyde ferrique. Il est également utilisé dans les pneus, les colles ou encore les savons.

1.2. Le thermochromisme

Le thermochromisme est une propriété relative à la modification de la couleur (du spectre d'absorption) d'une solution, d'un liquide ou d'un solide suite à une variation de température. On parle aussi de thermochromisme de l'absorption. Un comportement thermochrome peut être obtenu :

- ◆ Soit à partir de l'évolution d'une (ou de plusieurs) transition(s) responsables de l'absorption de la lumière. Ces transitions peuvent être de différentes natures : transfert de charge ou d-d dans le cas des complexes de métaux de transition, $n - \pi^*$ ou $\pi - \pi^*$ dans le cas des molécules organiques.
- ◆ Soit à cause du changement de nature de la transition responsable de la couleur. En effet, des états excités différents peuvent être peuplés suivant la température.

Le phénomène de thermochromisme décrit précédemment entraîne une variation de la couleur (*i.e.* de l'absorption) avec la température et donc une modification des transitions entre l'état fondamental et l'état excité. Un autre phénomène apparenté, consiste en la variation (déplacement, changement de nature) d'une ou de transitions radiatives et donc de la couleur de la luminescence observée avec la température. On parle dans ce cas de thermochromisme de la luminescence (ou thermoluminochromisme [4]) que l'on doit distinguer du thermochromisme de l'absorption détaillé

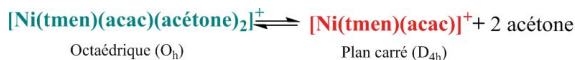
précédemment.

Les phénomènes de thermochromisme de l'absorption et de la luminescence peuvent avoir lieu conjointement, mais ce n'est pas systématique.

1.2.1. Variation de la géométrie

Différents phénomènes physico-chimiques peuvent alors être à l'origine de la variation de la couleur avec la température comme les transitions de phase, les décompositions, les variations de géométrie ou la dilatation thermique. Il est ainsi possible en prenant en compte tous les mécanismes à l'origine de la couleur et les différents phénomènes liés à un changement de température, de contrôler l'effet thermochrome recherché. Lorsque la transformation est réversible, on parle de thermochromisme réversible. Il existe, de plus, deux types de thermochromisme : continu et discontinu. Dans le premier cas, le changement de couleur progressif s'effectue sur une plage assez large alors que dans le deuxième cas ce changement s'effectue de manière brusque (ou sur une faible plage de température). Des exemples de complexes dont la géométrie (environnement des ligands autour du complexe) varie en fonction de la température sont reportés dans la littérature à visée éducative et pédagogique et peuvent être mentionnés :

- ◆ Passage d'une géométrie octaédrique à une géométrie plan carré dans le cas d'un complexe de nickel [5] dans l'acétone. Il s'agit d'un thermochromisme réversible continu.



$$\Delta_r G^\circ > 0$$

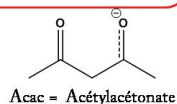
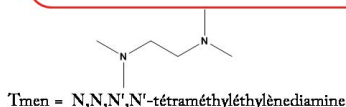
Transition d-d

$\epsilon(O_h) < \epsilon(D_{4h})$ car diminution de la centrosymétrie dans le plan carré

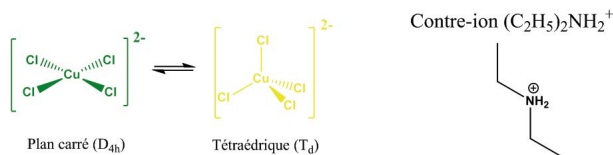
$\Delta_O < \Delta_{E(D_{4h})}$ donc $\lambda_{\text{max}}(O_h) > \lambda_{\text{max}}(D_{4h})$

Le complexe octaédrique possède une bande autour de 620 nm alors que le complexe plan-carré possède une bande autour de 480 nm

Le changement de géométrie entraîne un déplacement hypsochrome.



- ◆ Passage d'une géométrie plan-carré à une géométrie tétraédrique dans le cas d'un complexe de cuivre en phase solide [6]. La variation de géométrie s'explique dans ce cas par la présence de liaisons hydrogène (N-H---Cl) qui contraignent le complexe à se placer en géométrie plan carré. Ces dernières sont en compétition avec l'agitation thermique en faveur d'une géométrie tétraédrique. Expérimentalement, on montre que le passage de la géométrie plan-carré à la géométrie tétraédrique a lieu pour une température de 46 °C. Il s'agit d'un thermochromisme réversible discontinu.



Transition d-d

$\epsilon(D_{4h}) < \epsilon(T_d)$ car perte de la centrosymétrie dans Td

$\Delta E_{(D_{4h})} > \Delta E_{(T_d)}$ donc $\lambda_{max}(D_{4h}) < \lambda_{max}(T_d)$

Les deux complexes possèdent deux bandes dans le visible: une autour de 400-450 nm et une autre au dessus de 600 nm. Le changement de géométrie entraîne un déplacement bathochrome de cette deuxième bande du visible vers l'infrarouge.

Cet article constitue un autre exemple de variation de géométrie entre un complexe de géométrie octaédrique et un complexe tétraédrique.

2. PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION DES COMPLEXES

2.1 Étude du spectre d'absorption des complexes $Co(H_2O)_6^{2+}$ et $CoCl_4^{2-}$

2.1.1. Produits

Chlorure de cobalt hexahydraté $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (CAS n° 7791-13-1) ♦ Acide sulfurique concentré H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9) ♦ Eau distillée ♦ Acétone.

2.1.2. Matériel

Vingt fioles jaugées de 10 mL ♦ Deux fioles jaugées de 100 mL ♦ Deux béciers de 50 mL ♦ Une balance de précision ♦ Un spectrophotomètre UV-Visible + cuves en verre.

2.1.3. Mode opératoire

2.1.3.1. Détermination du coefficient d'absorption molaire ϵ de $Co(H_2O)_6^{2+}$

Préparer dix solutions de $Co(H_2O)_6^{2+}$ de concentration comprises entre 0 et $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour cela, préparer une solution à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à partir de $CoCl_2$ hexahydraté ($M = 238 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) en plaçant une masse de 4,76 g dans une fiole de 100 mL et en complétant avec de l'eau distillée. La solution doit être de couleur rose et sera notée $S_{mère}$. Effectuer alors neuf dilutions à partir de cette solution dans des fioles de 10 mL comme suit (cf. tableau 1, page ci-après).

Enregistrer les spectres d'absorption de ces solutions ($S_{mère}$, S_1 à S_9 et eau distillée) entre 300 et 800 nm. La longueur d'onde du maximum d'absorption est de 511 nm si bien que l'on trace $A(511 \text{ nm}) = f(C)$. La pente correspond au coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde que l'on notera $\epsilon(511 \text{ nm})$. Tracer alors

le spectre d'absorption en coefficient d'absorption molaire de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\varepsilon = f(C)$, à partir du spectre d'absorption de $S_{\text{mère}}$ en divisant ce spectre par $A(511 \text{ nm})$ de $S_{\text{mère}}$ puis en le multipliant par $\varepsilon(511 \text{ nm})$.

Solution de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$									
	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9
$VS_{\text{mère}} \text{ (mL)}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,020	0,040	0,060	0,080	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18

Tableau 1

2.1.3.2. Détermination du coefficient d'absorption molaire ε de $\text{Co}(\text{Cl})_4^{2-}$

Préparer de la même façon dix solutions de CoCl_4^{2-} de concentrations comprises entre 0 et $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour cela, préparer une solution à $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à partir de CoCl_2 hexahydraté ($M = 238 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) en plaçant une masse de 0,476 g dans une fiole de 100 mL et en complétant avec du HCl à $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution doit être de couleur bleu intense. Diluer cette solution par 10 (10 mL dans 100 mL) pour obtenir une solution de concentration $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ que l'on note $S'_{\text{mère}}$. Effectuer alors neuf dilutions à partir de cette solution $S'_{\text{mère}}$ dans des fioles de 10 mL comme suit (cf. tableau 2).

Solution de CoCl_4^{2-}					
	S'_1	S'_2	S'_3	S'_4	S'_5
$VS'_{\text{mère}} \text{ (mL)}$	1	2	3	4	5
$C \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	S'_6	S'_7	S'_8	S'_9	
$VS'_{\text{mère}} \text{ (mL)}$	6	7	8	9	
$C \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	

Tableau 2

Enregistrer les spectres d'absorption de ces solutions ($S'_{\text{mère}}$, S'_1 à S'_9 et eau distillée) entre 300 et 800 nm. La longueur d'onde du maximum d'absorption est de 690 nm si bien que l'on trace $A(690 \text{ nm}) = f(C)$. La pente correspond au coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde que l'on notera $\varepsilon'(690 \text{ nm})$. Tracer alors le spectre d'absorption en coefficient d'absorption molaire de CoCl_4^{2-} , $\varepsilon' = f(C)$, à partir du spectre d'absorption de $S'_{\text{mère}}$ en divisant ce spectre par $A(690 \text{ nm})$ de $S'_{\text{mère}}$ puis en le multipliant par $\varepsilon'(690 \text{ nm})$.

Les images des échelles de teinte pour $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (S_1 à $S_9 + S_{\text{mère}}$) et CoCl_4^{2-} (S'_1 à $S'_9 + S'_{\text{mère}}$) dont données en figure 1.

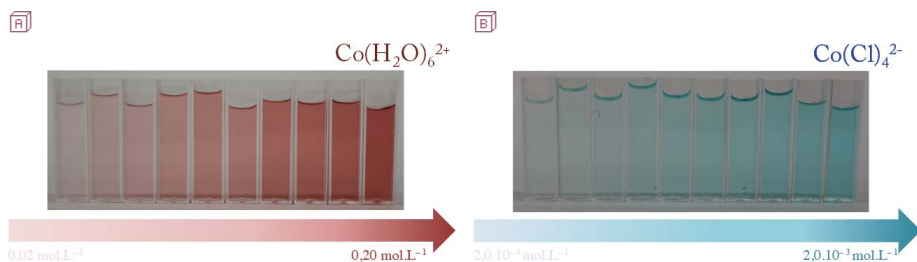


Figure 1 - **A**) Images des solutions de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (S_1 à $S_9 + S_{\text{mère}}$)
et **B**) $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ (S'_1 à $S'_9 + S'_{\text{mère}}$).

2.1.3.3. Détermination des coefficients d'absorption molaire ϵ dans des conditions proches de l'expérience

Préparer une solution à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en CoCl_4^{2-} dans l'acétone à partir de CoCl_2 hexahydraté ($M = 238 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) en plaçant une masse de 0,476 g dans une fiole de 100 mL et en complétant avec de l'acétone puis en diluant cette solution par 10. On obtient la solution S_{Td} . Préparer de même une solution à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en CoCl_4^{2-} dans un mélange acétone:eau (95:05). On obtient la solution S'_{Td} . Préparer de même une solution à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ dans un mélange acétone:eau (50:50) à partir de CoCl_2 hexahydraté ($M = 238 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) en plaçant une masse de 4,76 g dans une fiole de 100 mL et en complétant avec un mélange acétone:eau (50:50). On obtient la solution S_{oc} . Enregistrer les spectres d'absorption de ces solutions (S_{oc} , S_{Td} et S'_{Td}) entre 300 et 800 nm. Comparer les spectres obtenus dans les différents solvants.

2.2. Résultats et explications

2.2.1. Résultats

Les spectres d'absorption en coefficient d'absorption molaire de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et CoCl_4^{2-} dans plusieurs solvants sont donnés en figure 2 (cf. page ci-après). On notera un coefficient d'absorption molaire au maximum d'absorption de 25 à 120 fois plus faible dans le cas du $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($\approx 5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que pour CoCl_4^{2-} (entre 130 et 600 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ selon le solvant). Cette différence est expliquée au sous-paragraphe 2.2.4.

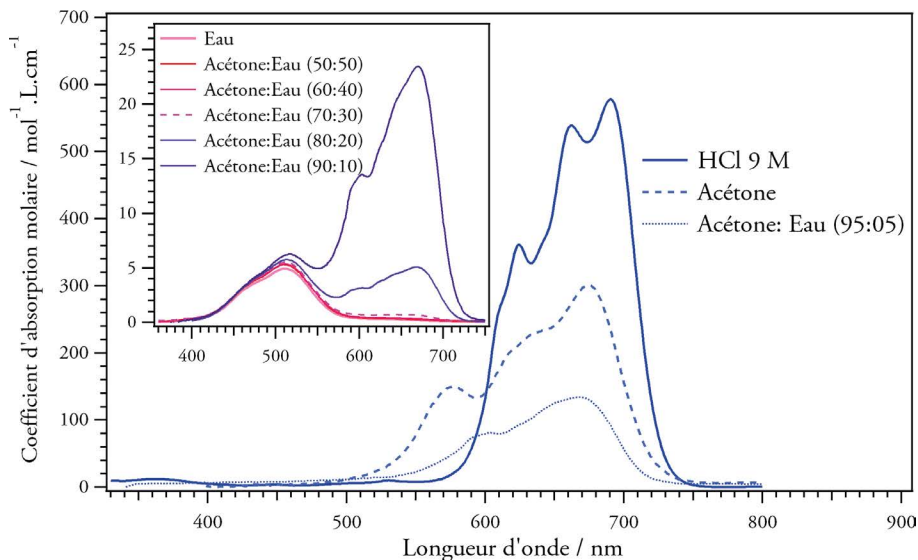


Figure 2 - Spectres d'absorption à 25 °C de $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ dans HCl 9 mol·L⁻¹, l'acétone et un mélange acétone:eau (95:05). *En insert* : Spectres d'absorption à 25 °C de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dans l'eau et un mélange acétone:eau (50:50). Dans le cas des solvants acétone:eau (60:40) à acétone:eau (90:10), les deux complexes $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ et $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sont présents en solution à 25 °C.

Expérimentalement, on trouve que le maximum d'absorption pour $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est situé à 511 nm et $\epsilon(511 \text{ nm})$ vaut $4,93 \pm 0,15 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans l'eau (cf. insert, figure 2). Dans un mélange acétone:eau (50:50), le spectre d'absorption est identique à celui obtenu dans l'eau. On note une petite variation $\epsilon(511 \text{ nm})$ qui vaut alors $5,30 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (cf. insert, figure 2). Dans le cas du $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$, il existe plusieurs bandes situées à 625, 662 et 690 nm et $\epsilon(690 \text{ nm})$ vaut $578 \pm 7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans HCl (cf. figure 2). Dans l'acétone, le spectre de ce complexe varie drastiquement même si trois bandes peuvent encore être observées à 577, 630 et 675 nm. Dans un mélange acétone:eau (95:05), le spectre de $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ ne présente plus que deux bandes d'absorption à 600 et 668 nm. $\epsilon(668 \text{ nm})$ vaut $134 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (cf. figure 2).

Dans le cas des solvants acétone:eau (60:40) à acétone:eau (90:10), les deux complexes $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ et $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sont en présence en solution à 25 °C ce qui empêche de déterminer le coefficient d'absorption tant de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que de $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$.

2.2.2. Généralités sur l'absorption UV-Visible : notion de moment de transition

Une transition électronique résulte de l'interaction entre la matière et le rayon-

nement électromagnétique UV-Visible. L'opérateur qui fait passer un électron d'une orbitale à une autre orbitale d'énergie plus élevée (absorption) ou moins élevée (émission) est un opérateur dipolaire électrique μ . Considérons le cas d'une absorption monophotonique dans un composé où le couplage spin-orbite est faible (négligeable) et où la période de vibration est grande par rapport à la durée de l'état excité. Dans ces approximations, la transition s'effectue entre deux états électroniques initial (i) et final (f).

Une transition électronique est dite permise (c'est-à-dire que sa probabilité est non nulle) si le moment de transition⁽¹⁾ noté M est non nul. En lumière non polarisée, l'absorption est isotrope. Il vient :

$$M = \langle \Psi_i | \mu | \Psi_f \rangle \neq 0$$

où μ est l'opérateur dipôle électrique associé au champ électrique de l'onde lumineuse, Ψ_i est la fonction d'onde totale de l'état électronique fondamental (initial), et Ψ_f la fonction d'onde totale de l'état électronique excité (final).

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer⁽²⁾, la fonction d'onde totale est le produit d'une **fonction d'onde configurationnelle** $^{2S+1}\Psi^{el}$ (qui inclut les fonctions d'onde électronique et de spin sous la forme d'un déterminant de Slater, ou d'une combinaison de déterminants de Slater) et d'une **fonction d'onde vibrationnelle** χ :

$$\Psi = ^{2S+1}\Psi^{el} \chi.$$

On obtient alors le développement suivant pour le moment de transition total sachant que l'opérateur μ n'intervient ni sur les fonctions d'onde vibrationnelles ni sur le spin :

$$M = \langle ^{2S+1}\Psi_i^{el} | \mu | ^{2S+1}\Psi_f^{el} \rangle \langle \chi_i | \chi_f \rangle = \langle \Psi_i^{el} | \mu | \Psi_f^{el} \rangle \langle S_i | S_f \rangle \langle \chi_i | \chi_f \rangle \neq 0.$$

Il s'agit donc d'un produit de trois facteurs⁽³⁾ : le premier fait intervenir les **fonctions d'onde électroniques**, le second les fonctions **de spin** et le dernier est un produit d'intégrales de **recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles** $\langle \chi_i | \chi_f \rangle$ appelées **intégrales de Franck-Condon**. Il faut donc que ces trois termes soient non nuls pour que la transition soit totalement permise ce qui implique donc des règles sur la **symétrie des fonctions d'onde électroniques** (règle relative à Ψ^{el}), la variation du **spin total** (règle

- (1) Le moment de transition M représente le dipôle transitoire résultant du déplacement de charges au sein de la molécule pendant la transition. Il ne s'agit donc pas strictement d'un moment dipolaire.
- (2) L'approximation de Born-Oppenheimer (1927) utilise le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. En raison de leur masse supérieure, les noyaux ont des mouvements beaucoup plus lents que ceux des électrons.
- (3) On note parfois M^{el} le **moment de transition électronique** qui fait intervenir les **fonctions d'onde électroniques** et **de spin** : $M^{el} = \langle \Psi_i^{el} | \mu | \Psi_f^{el} \rangle \langle S_i | S_f \rangle$.

relative à S) entre l'état initial et de l'état excité et le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles (d'où l'importance de la structure vibrationnelle qui est propre à chaque molécule).

2.2.2.1. Symétrie des fonctions d'onde électroniques

La relation $\langle \Psi_i^{el} | \mu | \Psi_j^{el} \rangle \neq 0$ peut s'évaluer par l'algèbre des représentations. Notons Γ_i la représentation de l'état fondamental, Γ_f celle de l'état excité, et Γ_μ celle du moment dipolaire. Si le produit $\Gamma_i \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_f$ contient la représentation irréductible complètement symétrique Γ_1 (exemple : $\Gamma_1 = A_{1g}$ dans le groupe O_h) alors $\langle \Psi_i | \mu | \Psi_a^{orb} \rangle \neq 0$. Une telle transition est dite « permise de symétrie ».

Il est à noter que :

- ◆ l'opérateur dipolaire électrique transforme comme x, y, z ;
- ◆ l'opérateur dipolaire magnétique transforme comme R_x, R_y, R_z .

En conséquence, il se peut que certaines composantes du moment de transition soient nulles ($M_i^{el} = 0$ avec $i = x, y$ ou z). Si une transition électronique n'a qu'une composante non nulle, on dit alors que la transition (permise) est polarisée selon la direction de cette composante.

Remarques

- ◆ La condition précédente $\Gamma_1 \in \Gamma_i \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_f$ équivaut à $\Gamma_\mu \in \Gamma_i \otimes \Gamma_f$.
- ◆ Ces règles sont rigoureuses uniquement dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Toutefois, s'il existe une vibration asymétrique Q de représentation irréductible Γ_Q telle que le produit direct $\Gamma(\psi_j) \otimes \Gamma_Q \otimes \Gamma(\psi_i)$ contienne la représentation irréductible totalement symétrique (avec ψ_j et ψ_i respectivement les fonctions d'onde des deux états excités couplés par la vibration Q). La transition interdite peut devenir faiblement permise, car il y a un abaissement de la symétrie. Il s'agit de l'effet Herzberg-Teller (1933).

2.2.2.2. Spin total

L'opérateur moment dipolaire électrique μ n'agit pas sur les fonctions de spin si bien que pour que M soit différent de 0, il faut que $\Delta S = 0$. Une transition est donc « permise de spin » si la multiplicité de spin de l'état excité est la même que celle de l'état fondamental ($\Delta S = 0$), c'est-à-dire si elle n'implique pas de changement de spin.

Remarque

Le couplage spin-orbite permet de lever les interdictions liées au spin.

2.2.2.3. Fonction d'onde vibrationnelles

Parmi toutes les transitions verticales (c'est-à-dire sans déplacement des noyaux) *a priori* possibles, les plus probables sont celles qui conduisent au plus grand recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles.

Remarque

Ces intégrales de recouvrement élevées au carré $\langle \chi_i | \chi_j \rangle^2$ sont appelées facteurs de Franck-Condon et permettent de comprendre la dynamique des transitions non radiatives.

2.2.3. Règle de Laporte

Dans le cas de systèmes centrosymétriques (c'est-à-dire possédant un centre de symétrie noté i), les représentations irréductibles sont complétées d'un indice g ou u ⁽⁴⁾ respectivement lorsqu'il y a symétrie ou antisymétrie par rapport au centre d'inversion. On parle aussi de terme pair pour g et impair pour u . Comme précédemment, le produit $\Gamma_i \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_f$ doit contenir la représentation irréductible complètement symétrique Γ_1 pour que la transition soit permise. Or x, y, z sont antisymétriques par rapport à i donc de représentations irréductibles d'indice u (T_{1u} pour O_h ou E_u et A_{2u} pour D_{4h}). Il en résulte qu'il doit y avoir un changement de symétrie par rapport à i entre Ψ_i^{el} et Ψ_f^{el} . En d'autres termes, une transition entre deux fonctions d'ondes ayant les mêmes propriétés de symétrie par rapport à i (transition $g-g$ ou $u-u$) est interdite de symétrie : c'est ce que l'on appelle la **règle de Laporte**. Cette règle est valable aussi bien pour les molécules organiques que pour les complexes de coordination centrosymétriques (octaédrique O_h ou encore plan carré D_{4h}).

2.2.4. Règle atomique étendue aux composés de coordination

Dans le cas des complexes de métaux de transition, les orbitales moléculaires sont parfois majoritairement développées soit sur les métaux (orbitales d, p, s) ou les ligands (orbitales p, s). La règle de sélection suivante observée dans le cas des transitions au sein des atomes est étendue aux complexes de métaux de transition : une transition est permise si $\Delta l = \pm 1$ avec l le nombre quantique secondaire. Cette règle découle de problématiques de symétrie du même type que pour la règle de Laporte si bien que cette règle est souvent nommée (à tort) règle de Laporte.

2.2.5. Les différents types de transitions électroniques dans les composés de coordination

Dans le cas des composés de coordination, il existe une interaction entre le centre

(4) g pour gerade (pair en allemand) et u pour ungerade (impair en allemand).

métallique M et les ligands L . Plusieurs types de transitions monoélectroniques peuvent alors être observées suivant la nature des orbitales (métalliques ou des ligands) mises en jeu lors du passage de l'état fondamental à l'état excité. Il peut alors y avoir pour ces systèmes :

- ◆ **Une absorption des ligands** lorsque l'électron passe d'une orbitale majoritairement (ou totalement) développée sur les ligands vers une autre orbitale, elle aussi majoritairement (ou totalement) développée sur les ligands. Ces transitions sont observées notamment lorsque les ligands possèdent des bandes d'absorption caractéristiques ($\pi - \pi^*$ de la pyridine ou de l'ortho-phénanthroline). Ces bandes persistent dans le spectre des complexes, mais peuvent être légèrement déplacées. On parle de transition IL (intra-ligand). Lorsque l'électron passe d'un ligand à un autre, on parle alors de transition LLCT (ligand-ligand charge transfer).
- ◆ **Une absorption des contre-ions**, car, comme les ligands, les contre-ions peuvent posséder des bandes d'absorption caractéristiques, mais celles-ci sont généralement situées dans l'ultraviolet et plus rarement observées (NO_3^- et NO_2^-).
- ◆ **Une absorption du (ou des) centre(s) métallique(s)** lorsque l'électron passe d'une orbitale majoritairement (ou totalement) développée sur un métal vers une autre orbitale elle aussi majoritairement (ou totalement) développée sur le même (ou un autre) métal. En effet, en raison du champ des ligands, les niveaux d'énergie des orbitales d sont dédoublés ce qui rend possible des transitions électroniques entre orbitales d . On parle de transition $d-d^{(5)}$. Lorsque l'électron passe d'un métal à un autre dans un complexe multi-métallique, on parle alors de MMCT (Metal-Metal charge Transfer). Ces transitions sont plus rares (*exemple* : Bleu de Prusse).
- ◆ **Une absorption due à un transfert de charge** lorsque l'électron passe d'une orbitale majoritairement (ou totalement) développée sur le métal vers une orbitale majoritairement (ou totalement) développée sur les ligands ou vice versa. On parle alors de transition MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) et LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer).

Dans le cas d'un **complexe centrosymétrique** (géométrie octaédrique O_h ou plan carré D_{4h} par exemple), la règle de Laporte s'applique, si bien qu'une transition impliquant exclusivement des électrons dans des orbitales d (de caractère g) est donc toujours interdite de symétrie. De plus, la règle du $\Delta l = \pm 1$ n'est pas vérifiée, car $\Delta l = 0$ ($l = 2$). On dit que «les transitions $d-d$ sont interdites de parité» en symétrie O_h et D_{4h} . Il en résulte que pour ce type de transitions le coefficient d'absorption est relativement faible : entre 10^{-3} et $1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ si la transition est également interdite de spin (cas de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, d^5 haut spin, figure 3) et entre 1 et $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ si elle est permise de spin (cas de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, cf. figure 2). Dans le cas d'un com-

(5) Des transitions apparentées entre orbitales f (transition $f-f$) peuvent être observées pour les complexes de Terres Rares.

plexe tétraédrique (groupe de symétrie T_d), il ne s'agit plus d'un système centrosymétrique, si bien que la symétrie est abaissée. Les coefficients d'absorption sont alors nettement plus élevés que pour les complexes octaédriques O_h puisque situés entre 100 et 1000 $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (cas de $\text{Co}(\text{Cl})_4^{2-}$, cf. figure 2). La règle du $\Delta l = \pm 1$ n'est toujours pas vérifiée ce qui explique que les coefficients d'absorption ne soient pas plus élevés.

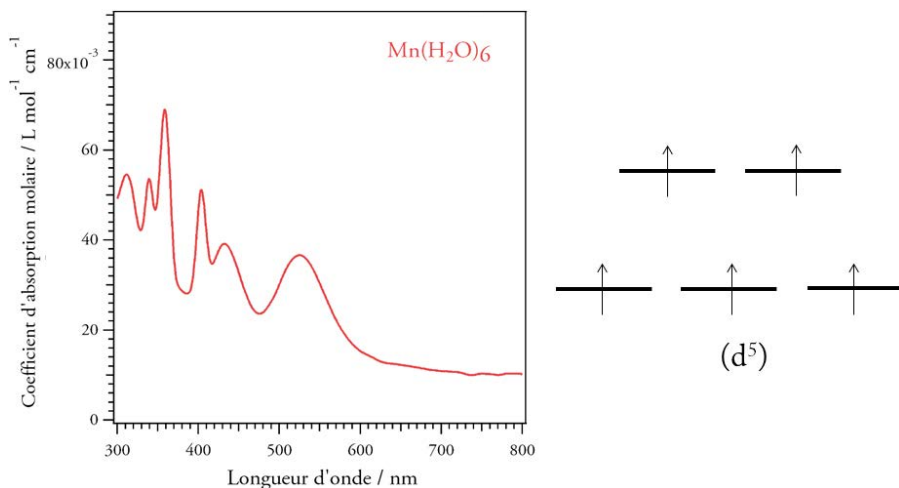


Figure 3 - Spectres d'absorption de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (MnCl_2 dans l'eau).

Les gammes de valeurs attendues pour les coefficients d'absorption molaire dans le cas de transition $d-d$ et transfert de charge sont données dans le tableau 1.

$\Delta S = 0$	X	O	O	O
Règle de Laporte	X	X	O	O
$\Delta l = \pm 1$	X	X	X	O
Valeurs de ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{Lcm}^{-1}$)	0-1	1-100	100-1000	1000-10000
Exemples	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	CoCl_4^{2-}	KMnO_4 (LMCT) $\text{Fe}(\text{O-phen})_6$ (MLCT)

Tableau 1 - Gamme de valeurs de ϵ pour des transitions $d-d$ ou à transfert de charge.

2.2.6. Détermination des paramètres d'éclatement du champ cristallin Δ et de B (paramètre de Racah)

2.2.6.1. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Le complexe étudié est un complexe de cobalt (II), il est donc d^7 . Le terme fonda-

mental de l'ion libre est 4F ($S = 3, L = 3$). On se réfère alors au diagramme de Tanabe-Sugano en champ octaédrique correspondant qui est présenté en figure 4A pour savoir comment les différents termes de l'ion libre s'éclatent sous champ octaédrique. Sachant que le ligand *aqua* se situe au milieu de la série spectrochimique, on considère que le complexe est à champ faible. Le terme spectroscopique fondamental est alors le terme ${}^4T_{1g}$. Trois transitions conservant le spin sont alors possibles selon ce même diagramme (cf. figure 4B)

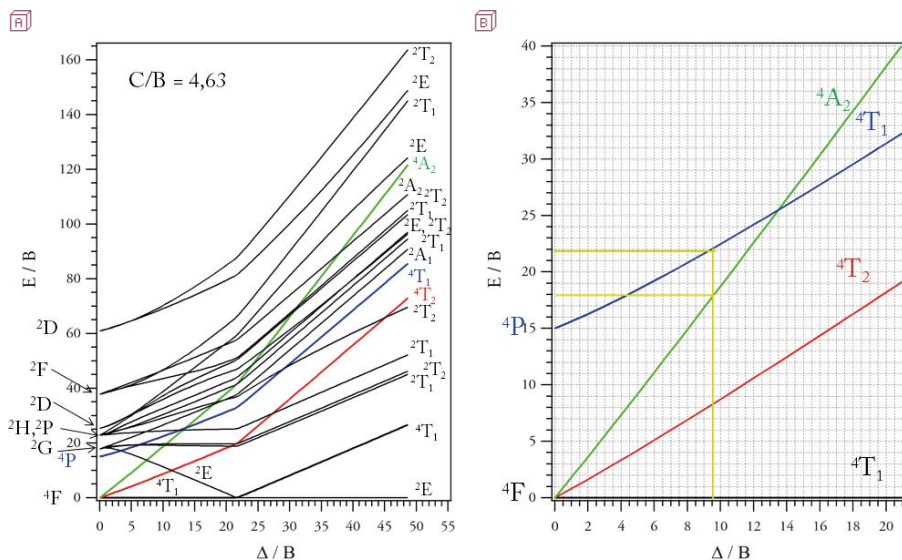
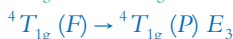
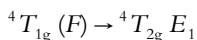


Figure 4 - (A) Diagramme de Tanabe-Sugano et (B) extraction des termes spectroscopiques d'intérêt dans le cas d'un complexe d^7 en géométrie octaédrique champ faible (une version agrandie est disponible en annexe 1).

D'autre part, il est mentionné dans la littérature [7] que :

- ◆ la bande à 476 nm (21008 cm^{-1}) est une bande due au couplage spin-orbite ;
- ◆ la bande à 511 nm ($E_3 = 19570 \text{ cm}^{-1}$) correspond à la transition ${}^4T_1(F)$ vers ${}^4T_1(P)$;
- ◆ la bande à 625 nm ($E_2 = 16000 \text{ cm}^{-1}$) correspond à la transition ${}^4T_1(F)$ vers 4A_2 ;
- ◆ la bande correspondant à la transition ${}^4T_1(F)$ vers 4T_2 est quant à elle observée vers 1250 nm (8000 cm^{-1}) dans l'infrarouge (non observée sur la figure 5).

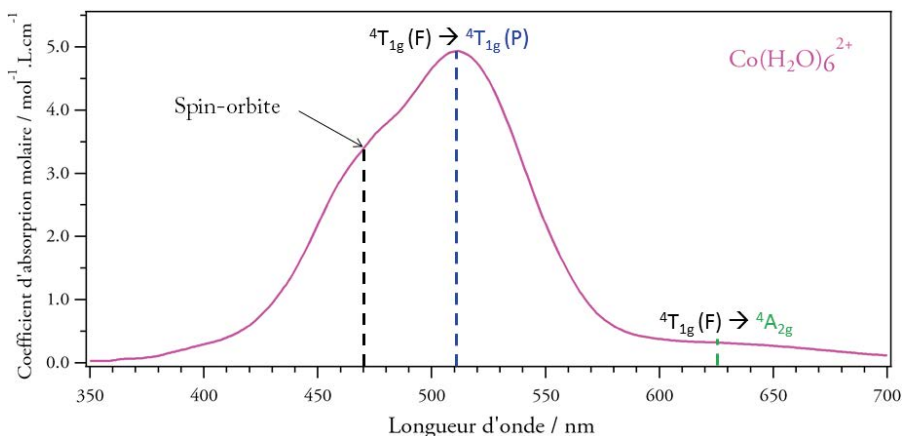


Figure 5 - Attribution des transitions aux bandes correspondantes dans le cas de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Le rapport des deux énergies des transitions E_3/E_2 (ou λ_2/λ_3) vaut 1,22. D'après le diagramme de Tanabe-Sugano (cf. figure 6), Δ_0/B vaut alors 9,8. On en déduit que E_2/B et E_3/B valent respectivement 18 et 22 (cf. figure 4B, page ci-contre). Finalement, à partir de ces deux valeurs, B est évalué à 889 cm^{-1} . On en déduit alors que $\Delta_0 = 8712 \text{ cm}^{-1}$. La valeur de la littérature est de 9300 cm^{-1} . L'erreur est donc de 6 % ce qui est raisonnable au vu des nombreuses approximations de lecture des diagrammes de Tanabe-Sugano.

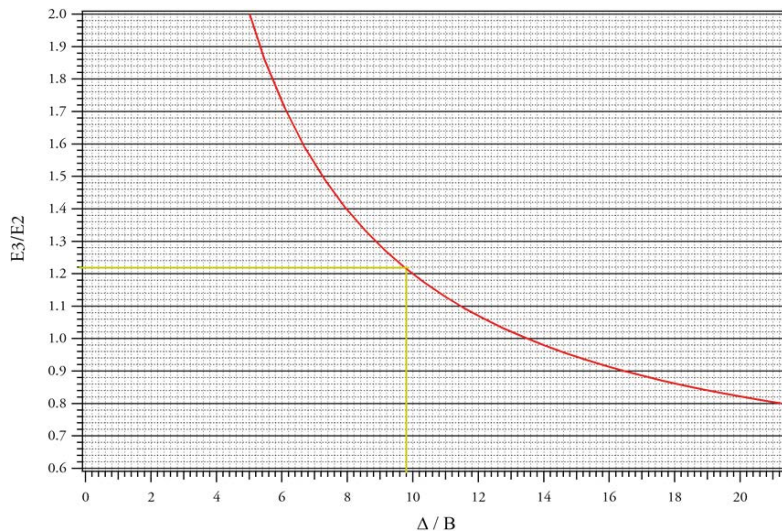


Figure 6 - Évolution du rapport E_3/E_2 en fonction de Δ_0/B .

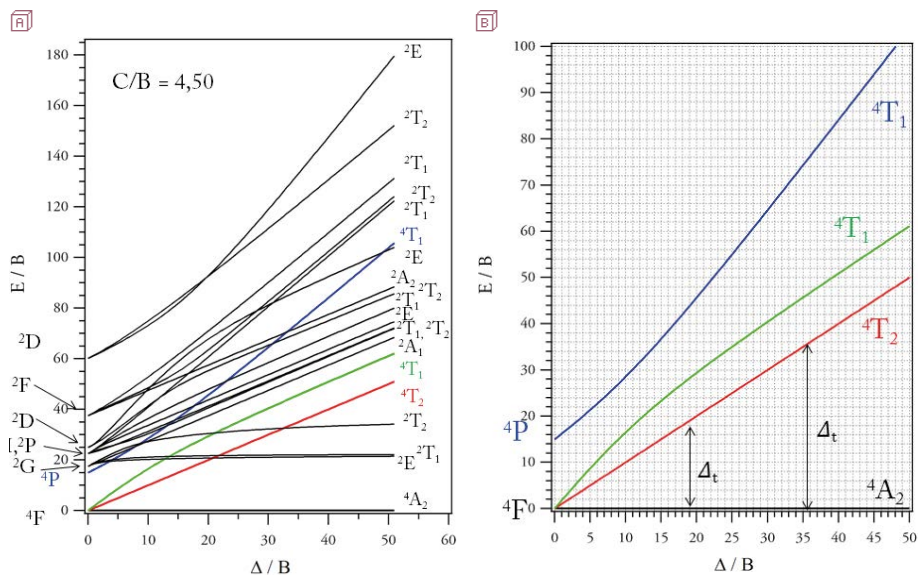


Figure 7 - (a) Diagramme de Tanabe-Sugano dans le cas d'un complexe d^7 en géométrie tétraédrique (d^3 octaédrique). (b) Extraction des termes spectroscopiques d'intérêt dans le cas d'un complexe d^3 en géométrie octaédrique (une version agrandie est disponible en annexe 1).

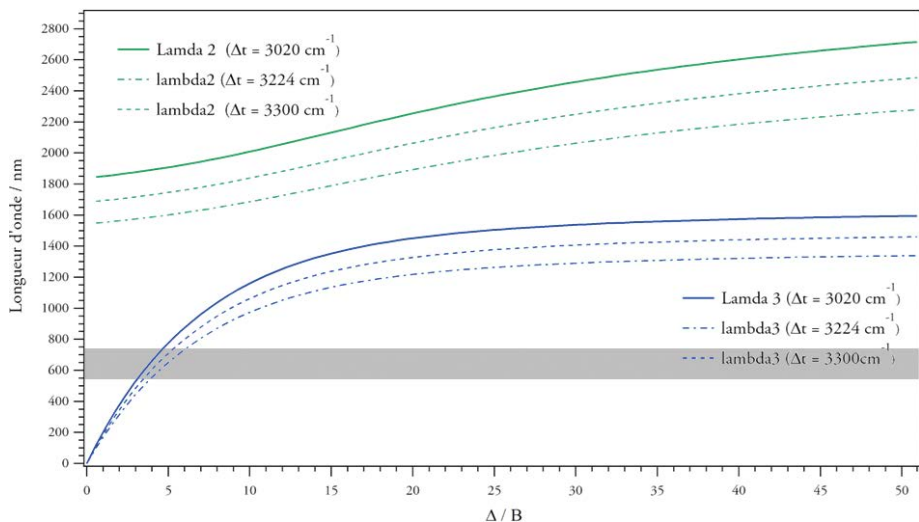


Figure 8 - Évolution de λ_2 et λ_3 en fonction de Δ_t/B . Le domaine en gris correspond aux longueurs d'onde du spectre d'absorption de CoCl_4^{2-} (cf. figure 2).

Concernant le paramètre B , on en déduit le pourcentage d'ionicité $\beta^{(6)}$ de liaison métal-ligand comme :

$$\beta = \frac{B \text{ dans complexe}}{B \text{ dans ion libre}} = \frac{B}{B_0} = \frac{889}{1120} = 0,79 = 79 \%$$

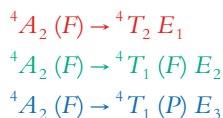
La valeur théorique attendue par Jorgensen est de 0,76 ce qui correspond à une erreur de 4 %. Une liaison très fortement ionique relie les ligands au cobalt.

Remarque

Si l'on se place à un Δ_o/B de 9,8 dans le diagramme de Tanabe-Sugano (cf. figure 4B), on observe que E_2/E_1 vaut alors 2,1 et que par conséquent $E_1 = 7320 \text{ cm}^{-1}$. Ceci est proche des 8000 cm^{-1} théoriques. Ce même résultat peut être obtenu en considérant que E_1/B vaut 8,5 pour un Δ_o/B de 9,8 (cf. figure 4B). E_1 vaut alors 7556 cm^{-1} en prenant B égal à 889 cm^{-1} .

2.2.6.2. $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$

Dans le cas de CoCl_4^{2-} , il s'agit cette fois-ci d'une géométrie tétraédrique. Le diagramme de Tanabe-Sugano correspondant est donné en figure 7 (page ci-contre). D'après ce diagramme, l'état fondamental est un quadruplet 4A_2 et il existe trois transitions possibles selon la règle sur le spin ($\Delta S = 0$) :



Dans l'hypothèse où $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ alors $\Delta_t = 3872 \text{ cm}^{-1} = 2583 \text{ nm}^{(7)}$ avec pour valeur $\Delta_o = 8712 \text{ cm}^{-1}$. Cette hypothèse s'avère assez grossière dans la mesure où les ligands sont différents entre les deux complexes (H_2O contre Cl^-). Si l'on utilise le paramètre f de Jorgensen⁽⁸⁾ qui vaut 0,78 contre 1 pour H_2O , on obtient alors $\Delta_t = 3020 \text{ cm}^{-1} = 3311 \text{ nm}^{(9)}$. La valeur issue de la littérature est de 3300 cm^{-1} et l'erreur est de 8 % ce qui est ici très acceptable. Sachant que la première transition (${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(E_1)$) dans le cas d'un complexe d^7 tétraédrique est d'énergie Δ_t (cf. figure 7A, page ci-contre), il est possible d'obtenir grâce au diagramme de Tanabe-Sugano, les énergies (puis la longueur d'onde) des deux autres transitions

(6) $(1 - \beta) \times 100$ représente le pourcentage de covalence de la liaison métal-ligand et vaut ici 21 %.

(7) Dans le cas où $\Delta_o = 9300 \text{ cm}^{-1}$ alors $\Delta_t = 4/9 \times 9300 = 4133 \text{ cm}^{-1} = 2420 \text{ nm}$.

(8) Cette théorie tient compte du fait que le ligand est π -donneur et s'appuie sur la théorie du champ de ligands (théorie des orbitales moléculaires appliquée aux composés de coordination).

(9) Dans le cas où $\Delta_o = 9300 \text{ cm}^{-1}$ alors $\Delta_t = 4/9 \times 9300 \times 0,78 = 3234 \text{ cm}^{-1} = 3102 \text{ nm}$.

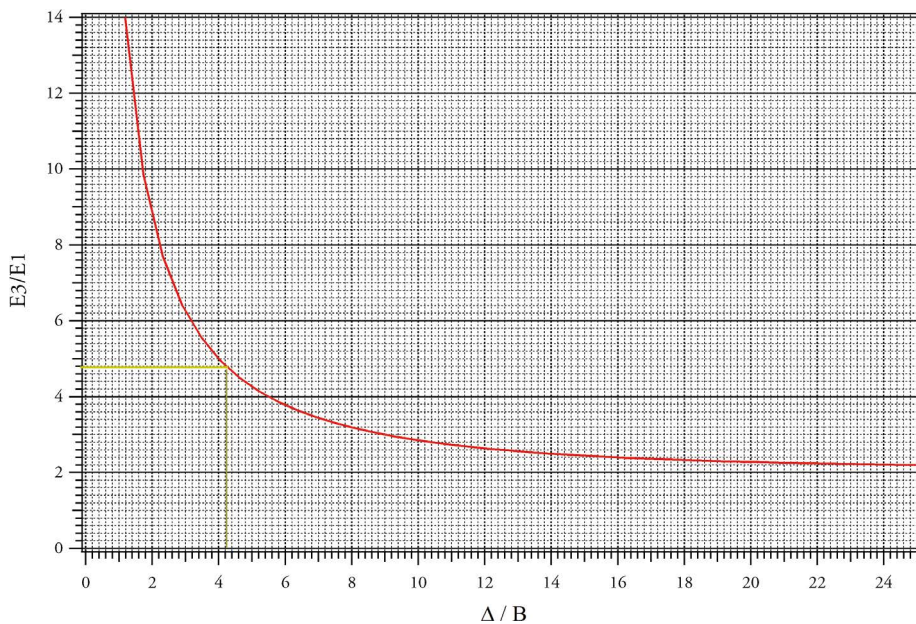


Figure 9 - Évolution du rapport E_3/E_1 en fonction de Δ_1/B .

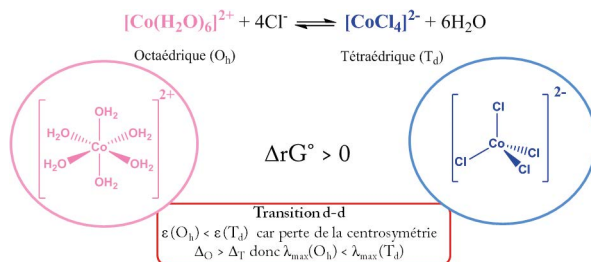


Figure 10 - Équilibre à l'origine du phénomène de thermochromisme.

(${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F) E_2$ et ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P) E_3$) en fonction de Δ_i/B (cf. figure 8, pages précédentes).

En comparant l'évolution des λ_2 et λ_3 en fonction de Δ_i/B (cf. figure 7, pages précédentes), on peut en conclure que la bande observée dans le spectre de CoCl_4^{2-} correspond donc à la transition ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$, car seules les longueurs d'onde pouvant correspondre à cette transition sont compatibles avec le spectre d'absorption (cf. figure 2). Le maximum d'absorption à 690 nm (14493 cm^{-1}) correspondrait à un Δ_i/B de 4,2 ($E_3/E_1 = 4,8$) et donc un B de 719 cm^{-1} (contre 730 cm^{-1} dans la littérature). Concernant le paramètre B , on en déduit le pourcentage d'ionicité $\beta^{(10)}$ de liaison métal-ligand comme :

$$\beta = \frac{B \text{ dans complexe}}{B \text{ dans ion libre}} = \frac{B}{B_0} = \frac{719}{1120} = 0,64 = 64 \%$$

Une liaison très fortement ionique relie ici encore les ligands au cobalt.

Remarques

- ◆ On détermine maintenant l'énergie associée à la transition ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F) E_2$ comme :

$$\frac{E_2}{B} = 7,5$$

et $E_2 = 5393 \text{ cm}^{-1} = 1854 \text{ nm}$. On peut aussi obtenir cette valeur directement graphiquement à partir de la figure 8 (cf. pages précédentes).

- ◆ Les autres bandes observées dans le visible (cf. figure 2) sont dues soit à des transitions vibroniques soit liées au couplage spin-orbite.

3. ÉTUDE DU THERMOCHROMISME

3.1. Généralités

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'équilibre entre les deux complexes de cobalt (II) suivant (cf. figure 10, page ci-contre).

Les levées de dégénérescence observées dans la théorie du champ cristallin dépendent directement de la géométrie au sein du complexe : suivant la géométrie adoptée par les ligands autour du complexe, les interactions n'étant pas les mêmes, les orbitales d du métal seront plus ou moins stabilisées (ou déstabilisées). Deux géométries possibles à partir de la géométrie issue de la symétrie sphérique avec deux éclatements des orbitales d pour les deux complexes étudiés.

(10) $(1 - \beta) \times 100$ représente le pourcentage de covalence de la liaison métal-ligand et vaut ici 36 %.

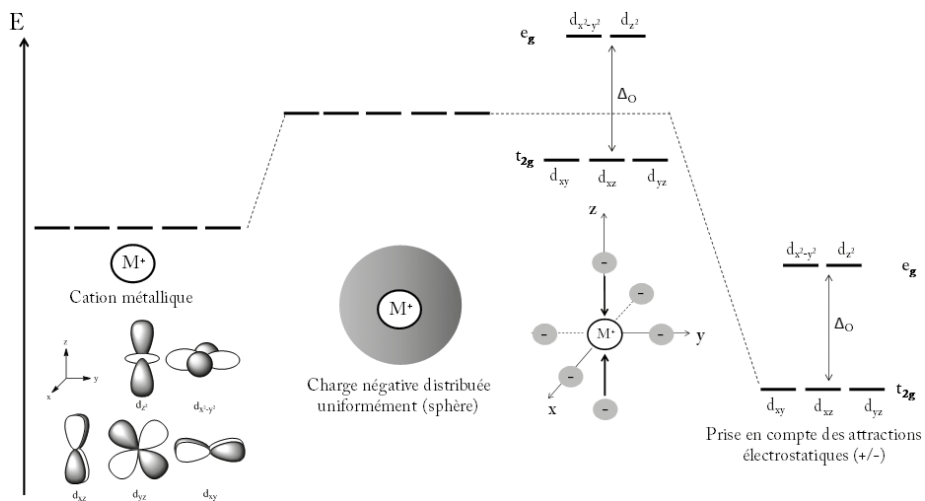


Figure 11 - Théorie du champ cristallin pour un complexe de géométrie octaédrique.

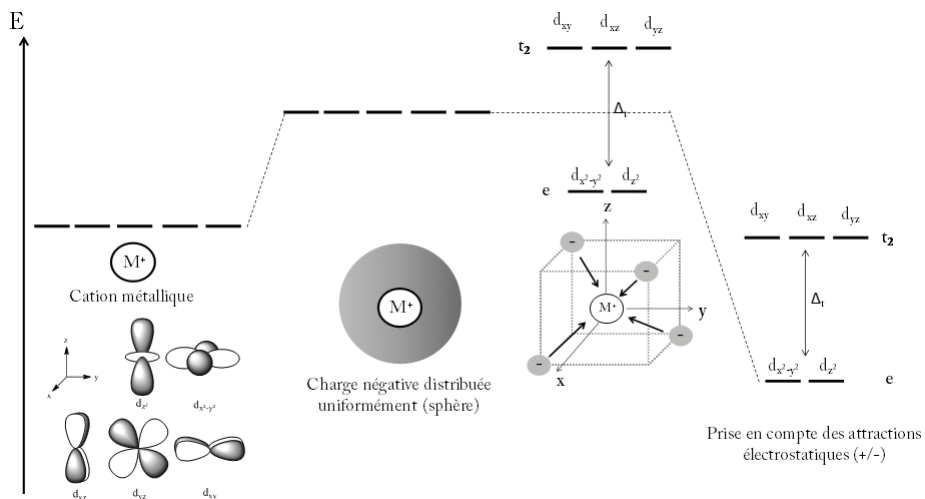


Figure 12 - Théorie du champ cristallin pour un complexe de géométrie tétraédrique.

Les géométries entraînent donc les configurations électroniques suivantes pour nos complexes de cobalt d^7 : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = (t_{2g})^4 (e_g)^3$ (Champ faible) et $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-} = (e)^4 (t_2)^3$.

L'ensemble des manipulations doivent être, dans la mesure du possible, réalisées avec un spectrophotomètre dont le compartiment échantillon est thermostaté.

3.2. Produits et matériel

3.2.1. Produits

Chlorure de cobalt hexahydraté $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 7791-13-1) ♦ Eau distillée ♦ Acétone.

3.2.2. Matériel

Une fiole jaugée de 100 mL ♦ Un spectrophotomètre idéalement thermostaté + cuves en verre ♦ Une balance de précision

3.3. Mode opératoire

Peser 2,38 g de CoCl_2 hexahydraté et les placer dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec un mélange acétone:eau (totalement miscible) 80:20. On obtient une solution à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en cobalt que l'on note S_{thermo} . Enregistrer un spectre d'absorption entre 400 et 750 nm à température ambiante ou 15 °C. Augmenter ensuite la température par pas de 5 °C (ou 10 °C) jusqu'à 50 °C (au-dessus l'acétone s'évapore et les résultats ne sont pas fiables) et enregistrer pour chaque température un spectre d'absorption. Les spectres d'absorption sont obtenus avec un spectrophotomètre thermostaté : la cuve en verre est placée dans le porte-échantillon dans lequel passe un courant d'eau provenant d'un thermostat. On attend cinq minutes entre le moment où la cuve est placée et l'acquisition du spectre afin d'atteindre l'équilibre thermique.

3.4. Résultats et explications

Les spectres d'absorption de la solution S_{thermo} en fonction de la température sont donnés en figure 13 (cf. page ci-après) et les couleurs prises par la solution en figure 14 (cf. page ci-après).

La bande située à 511 nm sur la figure 13 (cf. page ci-après) est attribuable au composé $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Cette bande se déplace vers le rouge lorsque la température augmente ce qui peut s'expliquer par une perturbation liée au pied de bande de CoCl_4^{2-} . Les trois autres bandes situées entre 600 et 700 nm sont attribuables au composé $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ comme nous l'avons vu dans un mélange acétone:eau (95:05). Concernant l'évolution de l'intensité de ces bandes, on constate que la bande à 511 nm évolue peu en intensité avec la température alors que les bandes entre 600 et 700 nm augmentent fortement. Ceci s'explique par le fait que les deux formes en équilibre ont des coefficients d'absorption molaire très différents comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.1 : $\varepsilon(511 \text{ nm}) = 5,30 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dans un mélange acétone:eau (50:50) et $\varepsilon(6668 \text{ nm}) = 134 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$

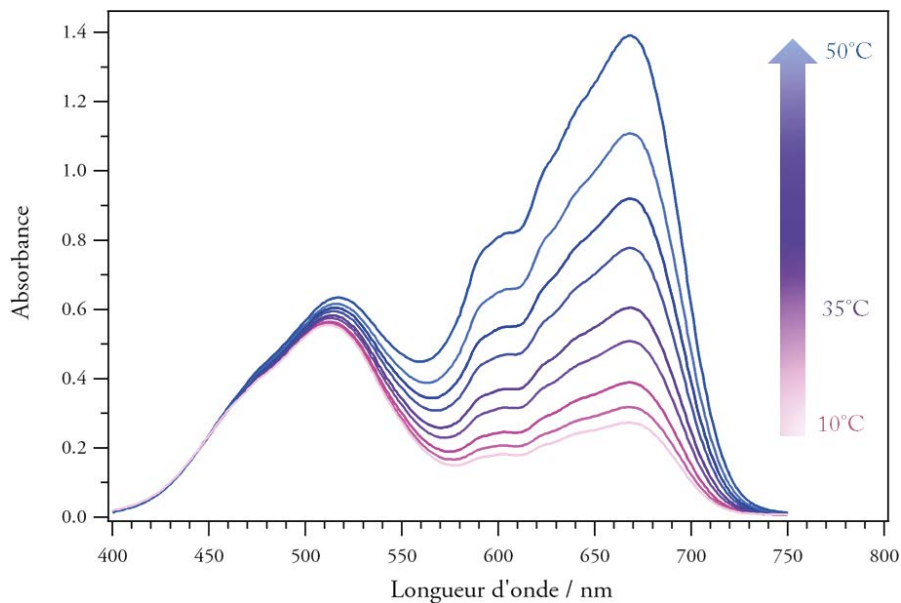


Figure 13 - Spectre d'absorption de la solution S_{thermo} (CoCl_2 dans un mélange acétone:eau 80:20) à différentes températures.

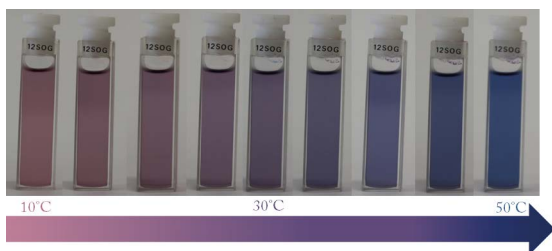


Figure 14 - Images de la solution S_{thermo} (CoCl_2 dans un mélange acétone:eau 80:20) à différentes températures.

mélange acétone:eau (95:05). Ainsi, une faible conversion de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ entraînera une très faible diminution de l'intensité de la bande à 511 nm conjuguée à une forte augmentation de l'intensité de la bande vers 670 nm. Il apparaît alors que la concentration (proportion) en CoCl_4^{2-} augmente lorsque la température croît. La solution devient violette signe du déplacement de l'équilibre de la figure 10 (cf. pages précédentes) dans le sens direct. Le passage de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ à CoCl_4^{2-} semble donc être une transformation endothermique. Pour vérifier cette assertion, il est nécessaire de revenir aux constantes thermodynamiques de l'équilibre de la figure 10 (cf. pages précédentes). Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

3.5. Détermination de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$

Cette constante d'équilibre de la réaction s'exprime par⁽¹¹⁾ :

$$K^\circ(T) = \frac{[\text{Co}(\text{Cl})_4^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]_{\text{éq}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}^4}$$

Le tableau d'avancement de cette réaction s'écrit :

$[i]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	+	4Cl^-	\rightleftharpoons	$\text{Co}(\text{Cl})_4^{2-}$	+	$6\text{H}_2\text{O}$
État initial	0,1		0,2		0		–
État d'équilibre	$0,1 - x_{\text{éq}}$		$0,2 - 4 x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		–

Tableau 2

En effet, connaissant les coefficients d'absorption molaire des deux complexes par exemple au maximum d'absorption dans le mélange eau-acétone (cf. partie 2), il est possible de connaître pour chaque température la concentration en $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et CoCl_4^{2-} . La valeur pour $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ s'avère peu fiable, car la variation de l'absorbance est trop faible et perturbée par la bande de CoCl_4^{2-} . En revanche, nous utiliserons pour CoCl_4^{2-} , la valeur de ε à 668 nm dans un mélange acétone:eau (95:05) ($134 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)⁽¹²⁾. De plus à cette longueur d'onde, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ n'absorbe

(11) On assimile ici l'activité à la concentration. Ceci apparaît légitime pour $[\text{CoCl}_4^{2-}]$ mais constitue une approximation plus forte dans le cas de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ et surtout $[\text{Cl}^-]$.

(12) Nous sommes conscients que le fait de prendre la valeur dans un mélange acétone:eau (95:05) est approximatif car le coefficient d'absorption molaire peut être différent dans un mélange acétone:eau (80:20). Nous garderons en tête que les résultats obtenus peuvent être entachés d'erreurs.

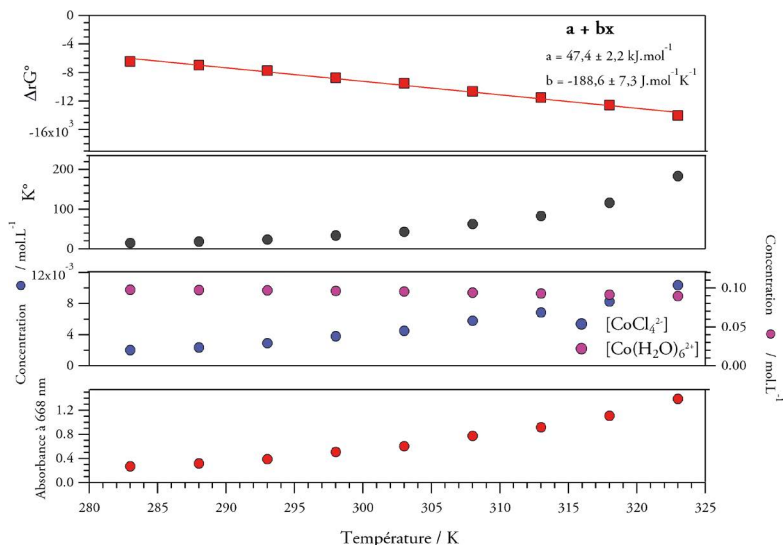


Figure 15 - Évolution de l'absorbance à 668 nm, de la concentration en CoCl_4^{2-} , $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, de la constante K° et de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température.

Température	A (668 nm)	$[\text{Co}(\text{Cl})_4^{2-}]_{\text{éq}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$K^\circ (T)$	$\Delta_r G^\circ (T) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
10 °C = 283 K	0,273	$2,04 \cdot 10^{-3}$	15,4	- 6,43
15 °C = 288 K	0,318	$2,37 \cdot 10^{-3}$	18,5	- 6,98
20 °C = 293 K	0,389	$2,90 \cdot 10^{-3}$	23,7	- 7,71
25 °C = 298 K	0,508	$3,79 \cdot 10^{-3}$	33,8	- 8,72
30 °C = 303 K	0,605	$4,51 \cdot 10^{-3}$	43,2	- 9,48
35 °C = 308 K	0,778	$5,80 \cdot 10^{-3}$	63,1	- 10,6
40 °C = 313 K	0,920	$6,87 \cdot 10^{-3}$	83,2	- 11,5
45 °C = 318 K	1,109	$8,28 \cdot 10^{-3}$	116	- 12,6
50 °C = 323 K	1,392	$1,04 \cdot 10^{-2}$	184	- 14,0

Tableau 3 - Récapitulatif des résultats obtenus à différentes températures.

pas⁽¹³⁾ :

$$[\text{Co}(\text{Cl})_4^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{A(668 \text{ nm})}{\varepsilon(668 \text{ nm})} = x_{\text{éq}}$$

et :

$$K^\circ(T) = \frac{[\text{Co}(\text{Cl})_4^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]_{\text{éq}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}^4}$$

Les résultats obtenus sont détaillés sur la figure 15 et dans le tableau 3 (cf. page ci-contre).

3.6. Détermination des constantes thermodynamiques de l'équilibre

3.6.1. Détermination de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$

Pour déterminer les constantes thermodynamiques, on utilise les équations suivantes :

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

et :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

en considérant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de la température sur la plage de température sondée (approximation d'Ellingham). Le tracé de $\Delta_r G^\circ = f(T)$ permet donc d'avoir accès à $\Delta_r H^\circ$ (ordonnée à l'origine) et $\Delta_r S^\circ$ (l'opposé de la pente). L'évolution observée expérimentalement est donnée sur la figure 15 (cf. page ci-contre). On observe un ajustement correct avec un coefficient de régression linéaire de 0,990⁽¹⁴⁾. Les valeurs des constantes thermodynamiques sont les suivantes :

$$\Delta_r H^\circ = 47,4 \pm 2,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = 188,6 \pm 7,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Ces résultats sont relativement cohérents avec les valeurs classiques observées pour des réactions chimiques et s'avèrent positives. La transformation est bien endothermique. Une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique comme le prévoit la loi expérimentale de van't Hoff. On observe également un $\Delta_r S^\circ$ positif. Cette dernière grandeur pouvant être rapprochée à une mesure du désordre au sein du système, nous passons d'un complexe à un autre, mais de quatre ions Cl^- à six molécules d' H_2O , ce qui correspond bien à une augmentation du désordre, le signe de $\Delta_r S^\circ$ est donc cohérent.

(13) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ absorbe en réalité légèrement. Toutefois, dans le cas d'une solution de concentration à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (état initial), l'absorbance à 690 nm vaut 0,014 et peut donc être négligée en première approximation.

(14) Ceci confirme l'approximation d'Ellingham selon laquelle l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température sur un intervalle de température raisonnable (ici 40 K).

3.6.2. Comparaison avec la théorie du champ cristallin

Ces résultats expérimentaux peuvent être comparés aux résultats théoriques prévus par la théorie du champ cristallin. En effet, dans cette théorie, les interactions sont considérées comme purement électrostatiques entre les orbitales d du métal et les ligands qui s'approchent du métal avec une certaine géométrie. Il s'ensuit une levée de dégénérescence caractéristique des orbitales d selon la géométrie d'approche des ligands (cf. figures 11 et 12, pages précédentes). Il est alors possible de définir une énergie appelée Énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) définie comme :

$$\text{ESCC} = n_i E_i + \delta P$$

où n_i est le nombre d'électrons dans l'orbitale d d'énergie E_i ; δ est la différence entre les nombres de paires d'électrons d dans le complexe réel et dans le complexe hypothétique ; P est l'énergie d'appariement des électrons. Afin d'évaluer la géométrie préférentielle entre octaédrique et tétraédrique, on introduit l'énergie de préférence en site octaédrique EPSO selon :

$$\text{EPSO} = \text{ESCC}(\text{octa,HS}) - \text{ESCC}(\text{tétra}).$$

Si EPSO est négative (respectivement positive), cela signifie que le complexe est plus stable en géométrie octaédrique (respectivement tétraédrique).

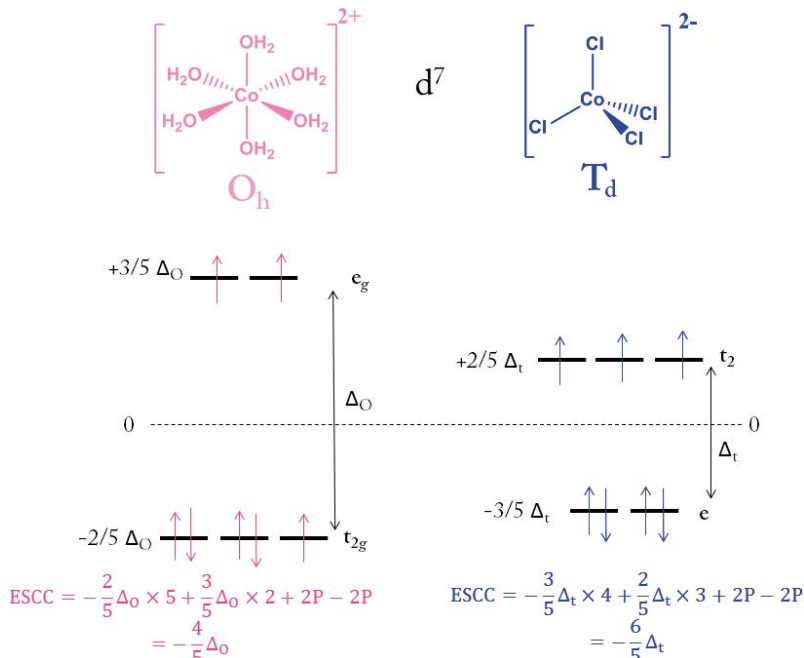


Figure 16 - Détermination des énergies de stabilisation du champ cristallin pour les complexes $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et CoCl_4^{2-} .

Dans le cas d'un complexe de cobalt (II) en géométrie octaédrique et tétraédrique, l'ESCC est respectivement de $-0,8 \Delta_{\text{O}}$ et $-1,2 \Delta_{\text{T}}$ (cf. figure 16, page ci-contre). Les valeurs négatives indiquent que ces complexes sont stables. On obtient alors une valeur pour l'EPSO de $-0,8 \Delta_{\text{O}} + 1,2 \Delta_{\text{T}} = -3347 \text{ cm}^{-1} = -40,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec les valeurs de Δ_{O} et Δ_{T} respectivement égales à 8712 et 3020 cm^{-1} ⁽¹⁵⁾. Nous trouvons donc bien que la transformation est endothermique, car le complexe en géométrie tétraédrique semble légèrement moins stable que celui en géométrie octaédrique.

La valeur de $\Delta_{\text{T}}H^{\circ}$ obtenue expérimentalement est du même ordre de grandeur que l'EPSO même si les effets de solvant ne sont pas pris en compte dans l'EPSO. L'écart relatif entre les deux valeurs est compris entre 13 et 23 %⁽¹⁶⁾. Le modèle du champ cristallin rend correctement compte de l'équilibre thermochrome étudié dans le cas d'un solvant eau:acétone 20:80.

Cet équilibre peut également être étudié dans d'autres solvants, mais la variation de couleur s'avère moins marquée (cf. annexe 2).

CONCLUSION

Dans cette étude, deux complexes de cobalt (II) de géométries différentes ont été étudiés. Il apparaît que ceux-ci présentent des propriétés optiques très différentes : l'un est rose en solution aqueuse, l'autre bleu et leurs coefficients d'absorption sont très différents. Il existe de plus un équilibre entre ces deux géométries qui peut être déplacé en faisant varier la température de milieu (entre 25 et 50 °C) dans un mélange eau:acétone (20:80). Ce déplacement d'équilibre peut être suivi à l'œil nu grâce à une variation de la couleur de la solution et rationalisé au moyen de la théorie du champ cristallin.

REMERCIEMENTS

Nous voudrions remercier Emmanuelle Cazayus-Claverie pour son aide lors de la rédaction de cet article. Les expériences décrites dans cet article ont été réalisées dans le cadre d'un TP de chimie inorganique dispensé en Master 1 de chimie voie Frédéric Joliot-Curie (UPSud – ENS Paris-Saclay) de l'Université Paris-Saclay. Les auteurs tiennent à remercier l'équipe technique du département de chimie de l'ENS Paris-Saclay pour son aide matérielle.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

[1] <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/metaux/co/cadco.htm>

(15) Avec les valeurs de Δ_{O} et Δ_{T} issues de la littérature (9300 et 3300 cm^{-1} respectivement), on obtient $\text{EPSO}_{\text{th}} = -3480 \text{ cm}^{-1} = -41,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(16) L'écart relatif est compris entre 8 et 19 % avec EPSO_{th} .

- [2] <http://www.societechimiquedefrance.fr/cobalt.html>
- [3] <https://www.planetoscope.com/matieres-premieres/173-production-de-cobalt-dans-le-monde.html>
- [4] J. Piard, C. Bon, C. Jegat, C. Doré, C. Petcut, V. Montanelli et R. Méallet-Renault, «Thermoluminochromisme de complexes de type $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{pyridine})_4$ », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 111, n° 991, p. 205-224, février 2017.
- [5] D. Lavabre, J.C. Micheau and G. Levy, "Comparison of thermochromic equilibria of Co(II) and Ni(II)Complexes", *Journal of Chemical Education*, vol. 65, n° 3, p. 274-277, 1988.
- [6] F. Girard. et J. Girard, *Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre*, De Boeck, 2015.
- [7] <http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/C21JNotes05.pdf>

Annexe 1

Diagrammes de Tanabe-Sugano

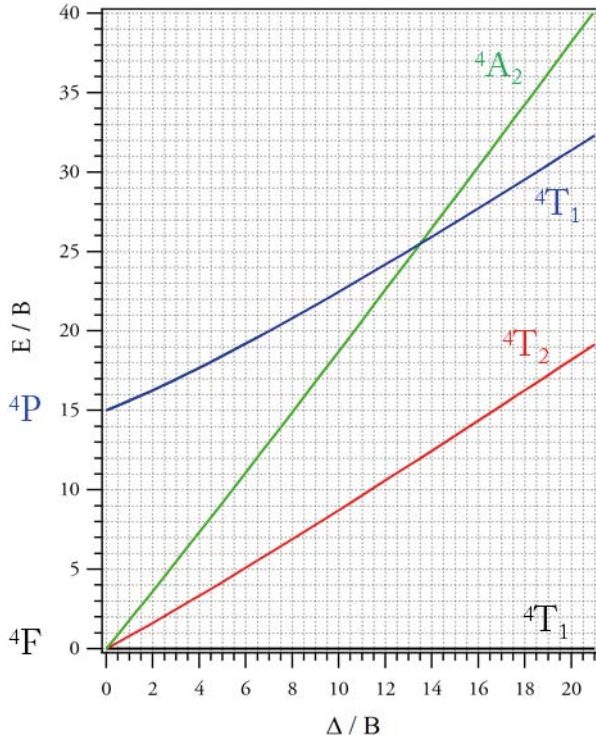


Figure 17 - Zoom dans le cas d'un complexe d^7 en géométrie octaédrique (d^3 tétraédrique).

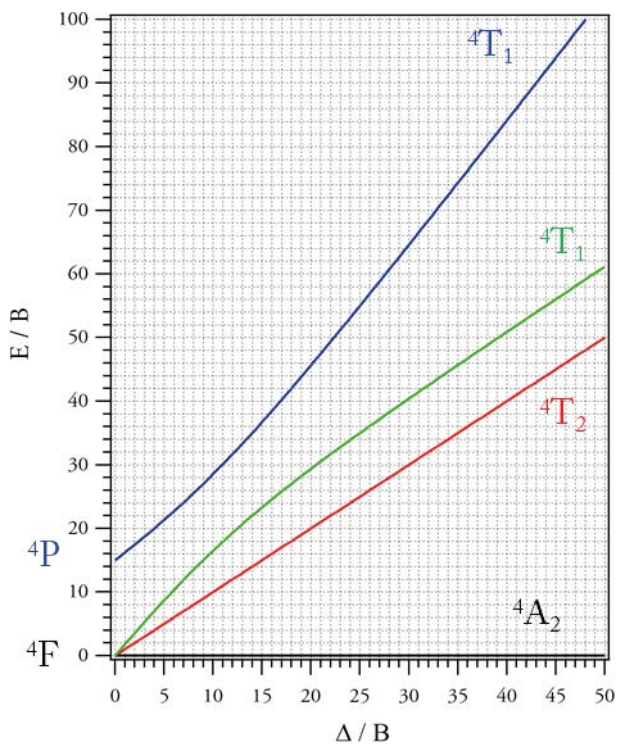


Figure 18 - Zoom dans le cas d'un complexe d^3 en géométrie octaédrique (d^7 tétraédrique).

Annexe 2

Équilibre thermochrome dans plusieurs solvants

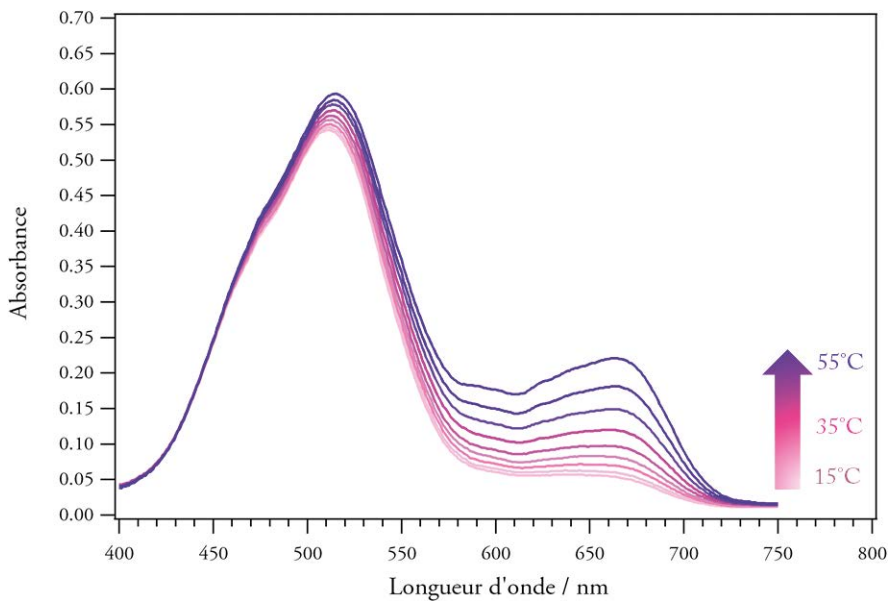


Figure 19 - Spectre d'absorption de la solution S_{thermo} (CoCl_2 dans un mélange acétone:eau 70:30) à différentes températures.

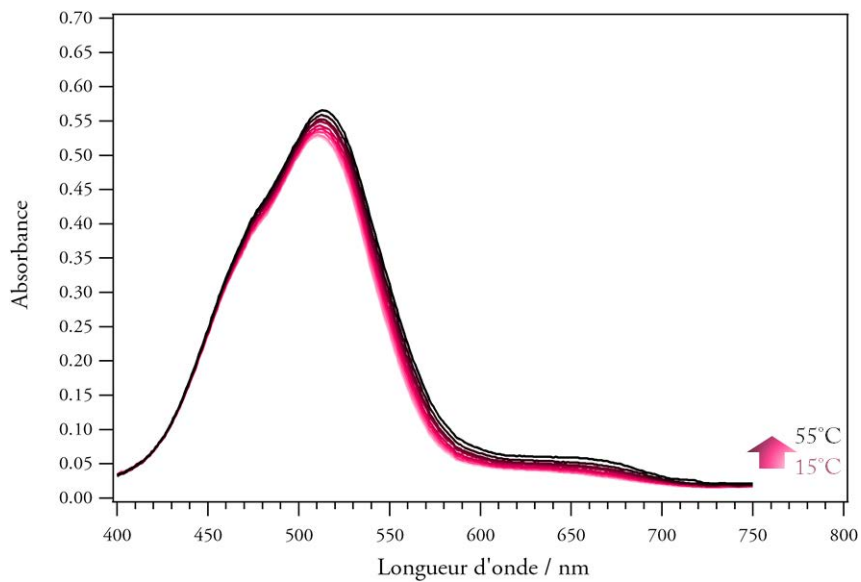


Figure 20 - Spectre d'absorption de la solution S_{thermo} (CoCl_2 dans un mélange acétone:eau 60:40) à différentes températures.

Annexe 3

Solutions de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et $\text{Co}(\text{Cl})_4^{2-}$ à $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

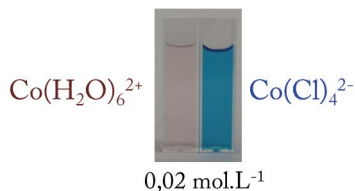


Figure 21 - Images de solutions de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (CoCl_2 dans l'eau) et $\text{Co}(\text{Cl})_4^{2-}$ (CoCl_2 dans $\text{HCl } 9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) à $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Jonathan PIARD
Professeur agrégé (PrAg)
 Département de chimie
 École normale supérieure (ENS)
 Cachan (Val-de-Marne)



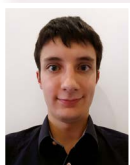
Blaise GATIN-FRAUDET
Auditeur libre
 Département de chimie
 École normale supérieure (ENS)
 Cachan (Val-de-Marne)



Aurélien GRENIER
Élève normalien
 Département de chimie
 École normale supérieure (ENS)
 Cachan (Val-de-Marne)



Timothé MAUJEAN
Élève normalien
 Département de chimie
 École normale supérieure (ENS)
 Cachan (Val-de-Marne)



Louis PÉAULT
Élève normalien
 Département de chimie
 École normale supérieure (ENS)
 Cachan (Val-de-Marne)



Rachel MÉALLET-RENAULT
Maître de conférences
 Institut des sciences moléculaires d'Orsay (ISMO) - UMR 8214
 Équipe biophysique et biophotonique
 Orsay (Essonnes)