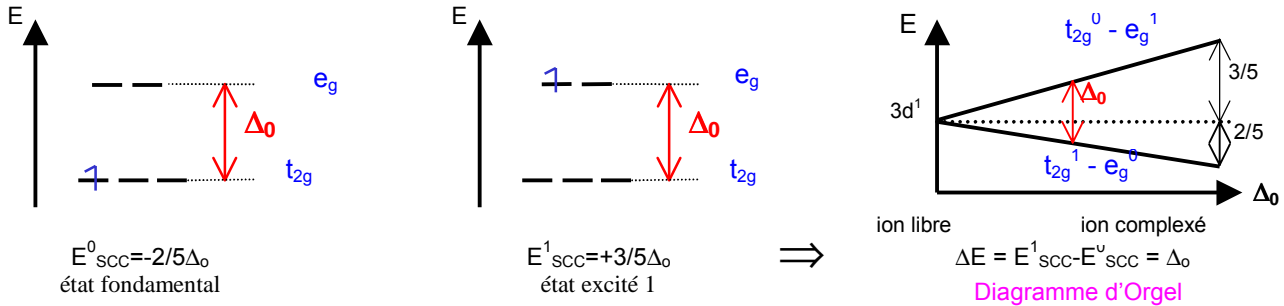


Théorie du champ cristallin : explication de la couleur

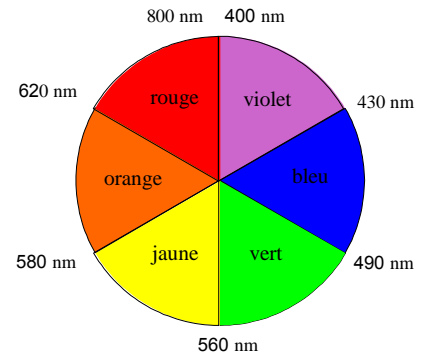
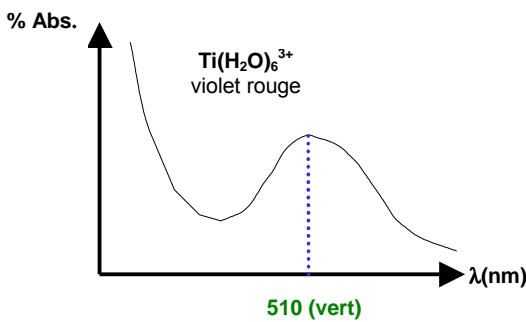
On explique la couleurs des complexes des éléments de transition par une **transition électronique de type d-d** au cours de laquelle un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique. Ces transitions résultent de l'absorption d'un photon de la lumière visible et la couleur observée correspond à la couleur complémentaire de la lumière absorbée.

▪ **Cas de : $Ti(H_2O)_6^{3+}$ composé paramagnétique/couleur violette**

Ti^{3+} est un ion $d^1 \Rightarrow$ L'absorption d'un photon permet la promotion du seul électron du niveau t_{2g} vers le niveau e_g , donc d'un état fondamental du complexe (énergie E^0) à un niveau excité (énergie E^1) comme en témoigne les schémas ci-dessous qui permettent de construire le **diagramme d'Orgel**. La transition d-d consiste au passage d'un électron du niveau $t_{2g}^1 e_g^0$ au niveau $t_{2g}^0 e_g^1$ et nécessite une énergie Δ_o . Une seule bande d'absorption est alors attendue.



Effectivement, le spectre d'absorption de l'ion $Ti(H_2O)_6^{3+}$ ne présente qu'une bande autour de 510nm (région verte du spectre visible); il apparaît donc, à notre œil, comme présentant la couleur complémentaire (spectre blanc - bande verte = violet rouge).



Calcul de Δ_o :

$$\Delta E = \Delta_o = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \text{ où } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ (nombre d'onde en cm}^{-1}\text{)}$$

Dans S.I (en kJ/mol) :

$$\Delta E = \Delta_o = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{\lambda} \text{ J.m d'où } N \cdot \Delta_o = \frac{1.196 \cdot 10^5}{\lambda(nm)} \text{ kJ/mol} = 234 \text{ kJ/mole}$$

En unité cm^{-1} :

$$\Delta E = \Delta_o = \frac{1}{510 \cdot 10^{-7}} = 19607 \text{ cm}^{-1} \approx 20000 \text{ cm}^{-1} \text{ avec : } 1 \text{ cm}^{-1} = 11.962 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mole}$$

Soit pour un ligand H_2O : $\Delta_o = 19607 / 6 = 3268 \text{ cm}^{-1}$

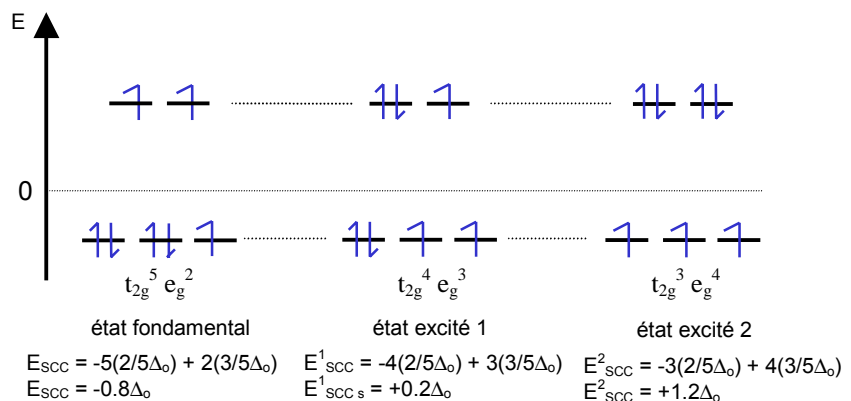
Lorsqu'il y aura plusieurs électrons célibataires, plusieurs transitions entre les niveaux t_{2g} à e_g seront possibles. On verra donc autant de bandes d'absorption sur le spectre, celle d'énergie la plus faible (Δ_o le plus petit) correspondant à λ la plus grande.

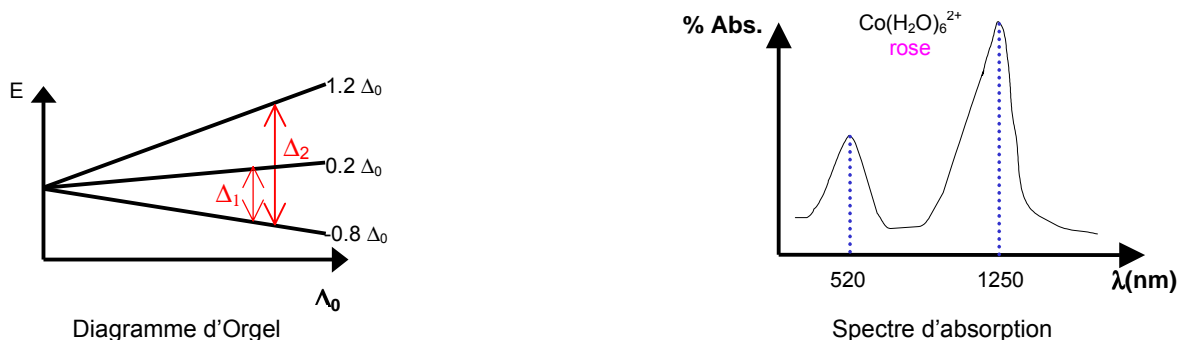
▪ **Cas de l'ion $Co^{2+} : d^7$ (spin élevé)**

La prévision du nombre de bandes d'absorption se fait à l'aide du diagramme d'Orgel. Ce diagramme est construit après avoir déterminé les **états excités possibles conduisant au même nombre d'électrons célibataires qu'à l'état fondamental ($\Delta S=0$)**. On obtient ainsi 3 niveaux d'énergie donc deux transitions d-d permises ce qui entraîne l'apparition de 2 bandes d'absorption sur le spectre :

$$\Delta_1 = \Delta_o \text{ pour la transition } t_{2g}^5 e_g^2 \rightarrow t_{2g}^4 e_g^3$$

$$\Delta_2 = 2\Delta_o \text{ pour la transition } t_{2g}^5 e_g^2 \rightarrow t_{2g}^3 e_g^4$$





Expérimentalement, on obtient $\Delta_1 = \frac{1}{1250 \cdot 10^{-7}} = 8000 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_2 = \frac{1}{520 \cdot 10^{-7}} = 19230 \text{ cm}^{-1}$. La valeur de Δ_0 correspond en général à l'énergie de la bande située à la longueur d'onde la plus élevée (ici $\Delta_1 = \Delta_0 = 8000 \text{ cm}^{-1}$). L'énergie de la deuxième bande ne correspond pas à la valeur attendue par le diagramme d'Orgel ($\Delta_2 = 19230 \text{ cm}^{-1}$ au lieu de $2\Delta_0 = 16000 \text{ cm}^{-1}$). On pourra remarquer que la bande à la longueur d'onde la plus élevée ($\lambda = 1250 \text{ nm}$) se trouve dans l'infrarouge et ne peut donc pas être observée sur la plupart des spectromètres classiques.

▪ Interprétation des valeurs de Δ (Δ_0 , Δ_t ou Δ_p)

Pour un complexe octaédrique, Δ_0 correspond au champ cristallin exercé par 6 ligands. On peut en déduire la valeur de Δ associée à un ligand X : $\Delta(\text{X}) = \frac{\Delta_0}{6}$.

La force du ligand détermine la couleur du complexe :

- Un ligand à champ fort absorbera un photon de λ petite (couleur jaune / orange)
- Un ligand à champ faible absorbera un photon de λ grande (couleur vert / bleu)

Couleur de quelques complexes				
Complexe	Couleur du complexe	Couleur absorbée	$\lambda_{\text{abs}} (\text{nm})$	$\Delta_0 (\text{cm}^{-1})$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Jaune	Violet	380	26316
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$	Orange	Bleu	470	21277
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	Rouge	Bleu-vert	500	20000
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	Pourpre	Jaune-vert	530	18868
$\text{Trans}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	Vert	Rouge	680	14706

Pour cette série de complexes du cobalt III, on peut établir que la force des ligands correspond au classement suivant :



De façon générale, le classement général des ligand selon leur force constitue la **série spectrochimique des ligands** (classement par force croissante) : $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \approx \text{H}_2\text{O} < \text{EDTA} < \text{NH}_3 < \text{En} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$.

Pour un même ligand, on constate que la force du champ cristallin dépend aussi du cation :

- elle augmente avec la charge du cation
- pour un degré d'oxydation donné, elle augmente avec la période ($5d > 4d > 3d$)

On peut donc construire également une **série spectrochimique des cations** : $\text{Mn}^{II} < \text{Ni}^{II} < \text{Co}^{II} < \text{Fe}^{III} < \text{Cr}^{III} < \text{V}^{III} < \text{Co}^{III} < \text{Rh}^{III} < \text{Ru}^{III} < \text{Pd}^{IV} < \text{Re}^{IV} < \text{Pt}^{IV}$.

Ainsi, le passage d'une configuration spin élevé à spin faible sera facilité dans un complexe engageant un cation situé à gauche de la série précédente et un anion (ou molécule) situé à droite de la série des ligands.

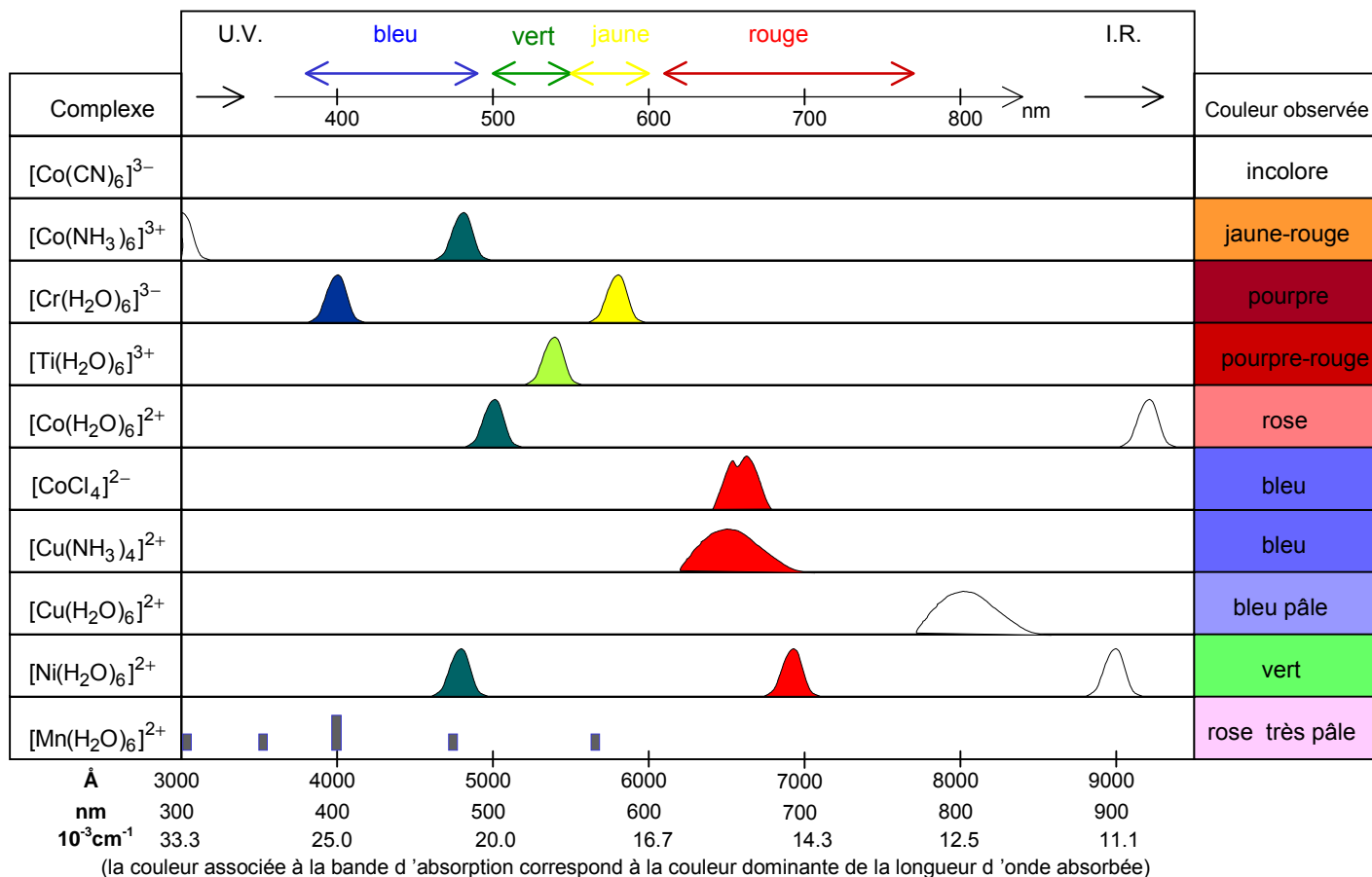
remarque : si les orbitales d sont pleines (ions Zn^{2+} , Cu^+ , Sc^{3+}), les complexes sont incolores car aucune **transition d-d** ne peut être observée.

En exploitant un diagramme d'Orgel pour les géométries tétraédrique et plan-carré, on peut prévoir le nombre de bandes permises. A l'inverse, l'exploitation des spectres optiques permet de déterminer les énergies de dédoublement Δ pour divers complexes et diverses coordinations.

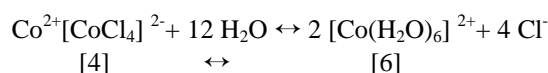
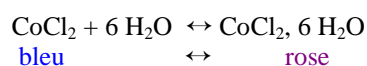
▪ Application :

La figure suivante montre la relation entre la couleur d'un complexe et les bandes d'absorptions observées dans la gamme de longueurs d'onde 300-900 nm.

On peut constater que le remplacement du ligand H_2O par le ligand NH_3 dans le complexe du cuivre II fait passer la couleur de bleu pâle ($\lambda \approx 800 \text{ nm}$) à bleu foncé ($\lambda \approx 680 \text{ nm}$) par simple augmentation de la force des ligands ($\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$). Cette modification de couleur se fait sans changement de géométrie (complexe octaédrique). La même remarque peut être faite pour les complexes octaédriques du cobalt III avec les ligands NH_3 et CN^- .

Relation entre les couleurs observées et les spectres d'absorption de quelques complexes d'éléments de transition


De la même manière, on peut comprendre le changement de couleur observé lorsqu'on laisse le chlorure de cobalt anhydre au contact d'une atmosphère humide (passage du bleu au rose). Ici le changement de couleur est essentiellement lié à un changement de géométrie.



L'hydratation de CoCl_2 est un phénomène naturel car, d'une part H_2O est un ligand plus fort que Cl^- et d'autre part le cobalt II est plus stabilisé en coordinence octaédrique qu'en coordinence tétraédrique. Ce changement de ligand est associé à un changement de géométrie (tétraèdre → octaèdre) et à une modification de la couleur. La réversibilité de la réaction a donné lieu à des applications ludiques comme le baromètre (bleu = beau temps et rose = temps pluvieux) ou l'encre invisible.

Conclusion :

La couleur des complexes d'éléments **d** est majoritairement expliquée par des **transitions d-d**.

Suite ⇨