



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Abou Bekr Belkaid  
Tlemcen Algérie



جامعة أبي بكر بلقايد

تلمسان الجزائر



*Faculté des sciences-département de chimie*

*Laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE)*

**MEMOIRE**

Présenté à l'université ABOU BAKR BELKAID de Tlemcen pour l'obtention  
du grade de

**MAGISTER**

**Spécialité :** *chimie inorganique et environnement.*

Par

**Melle : BOULEFRED Soumia**

**ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES CHLOROCOMPLEXES  
DE COBALT (II) EN MILIEU METHANOLIQUE**

**Soutenu en Juillet 2010**

**Devant le jury :**

**Président :**

Mr S.M MEKELLECH, Professeur, Université Abou Bakr Belkaid –Tlemcen:

**Examineurs :**

Mme S. MERAD, Maitre de conférences, Université Abou Bakr Belkaid –Tlemcen.

Mr Y.HAREK, Professeur, Université Abou Bakr Belkaid –Tlemcen.

**Encadreur :**

Mr A. CHIBOUB FELLAH, Maitre de conférences, Université Abou Bakr Belkaid –Tlemcen.



# DEDICACE

*A la mémoire de notre chère professeur :*

*« YAKOUIA NOUR Aicha ».*

Je dédie ce modeste travail :

*Chaleureusement à mes très chères  
parents pour leur soutien, leurs  
encouragements et leurs sacrifices.*

*A ma sœur, mon frère et le petit Walid.*

*A toute ma famille ainsi que  
toutes mes amies.*

## REMERCIEMENTS

Ce travail de magister a été réalisé au laboratoire de chimie inorganique et environnement (**LCIE**), faculté des sciences, université **Abou Bakr Belkaïd** de Tlemcen, dont la responsable est Mlle **M.MOKHTARI** qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer mes chaleureux remerciements à mon encadreur **Mr CHIBOUB Fellah Abdelghani**, maître de conférences au département d'hydraulique de la faculté de technologie, université de Tlemcen, pour sa maturité scientifique, son encouragement, ses conseils pertinents et son aide précieux lors du travail expérimental et de la rédaction du manuscrit.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury qui ont accepté de juger mon travail :

A **Mr S.M. MEKELLECHE**, professeur au département de chimie de la faculté des sciences à l'université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mon magister.

A **Mr Y.HAREK** professeur et **Mme S. MERAD**, maître de conférences au département de chimie de la faculté des sciences à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à messieurs **G. BOUET** et **MUSTAYEEN AHMED KHAN** du laboratoire de coordination d'Angers de l'Université de France, pour leur aide en nous offrant une quantité assez importante de produits chimiques sans lesquels nous ne pouvions pas réaliser ce travail.

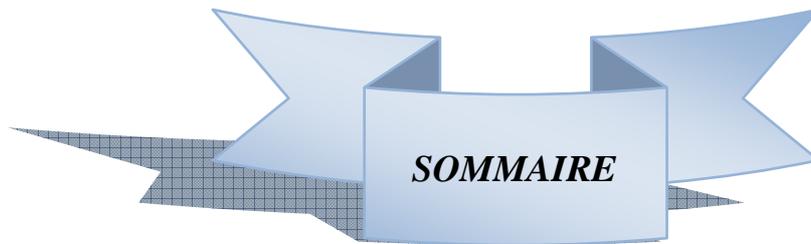
*Je remercie sincèrement Mr R. BACHIR , directeur du laboratoire de catalyse du département de chimie, faculté des sciences à l'université de Tlemcen, qui nous a permis d'utiliser le spectrophotomètre UV-Vis, ainsi que les membres d'équipe de ce laboratoire pour leur sympathie.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Mr K. GHAFFOUR et Mme K. RAHMOU N de nous avoir gentiment accueilli dans le laboratoire de (physique des matériaux) sous la direction de Mr BEN YUCEF, département de physique, faculté des sciences à l'université de Tlemcen, ce qui nous a permis d'effectuer les mesures spectrophotométriques dans le proche infrarouge.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Melle F. Z. CHIBOUB FELLAH pour son aide précieux et ses efforts multiples contribuant à ma formation.*

*Je remercie chaleureusement tous les enseignants de la première année de magister ainsi que les enseignants qui ont participé à ma formation en graduation. Sans oublier tous les autres enseignants depuis ma première année primaire.*

*En fin, je remercie profondément mes parents qui m'ont toujours donné de priorité et qui ont tous fait pour que je sois aujourd'hui à cette place, ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



Introduction .....	1
<b>Chapitre I : Rappel théorique sur les complexes.....</b>	<b>3</b>
I.1. Historique : .....	4
I.2. Notion du complexe :.....	5
I.3. Le nombre de coordination :.....	6
I.4. Types de ligands :.....	7
I.5. La solvatation : .....	10
I.6. Les constantes de formation et diagrammes de distribution :.....	12
I.6.1. Constante de formation : .....	12
I.6.2. Constante de dissociation : .....	13
I.6.3. Diagrammes de distribution : .....	14
I.7. La stabilité des complexes :.....	15
I.7.1. Aspects thermodynamiques : .....	15
I.7.2. Effet statistique : .....	15
I.7.3. Effet chélate : .....	17
I.7.4. Effet macrocyclique : .....	17
I.7.5. Influence du cation sur la stabilité des complexes : .....	18
I.8. Complexes de métaux de transition : .....	19
I.8.A. La théorie du champ cristallin : .....	19
I.8.a.1 Champ cristallin octaédrique :.....	19
I.8.a.2. Champ cristallin tétraédrique : .....	22
I.8.b. Théorie de la liaison de valence : .....	23
I.8.c. Théorie des orbitales moléculaires : .....	24

I.9. Spectre d'absorption électronique : Couleur des complexes :.....	25
I.10. Moyens physiques d'étude des complexes :.....	28
I.10.a Mesure du paramagnétisme et spectroscopie R.P.E .....	29
I.10.b Transitions électromagnétiques. Spectre ultraviolet et visible.....	30
I.10.c Autres méthodes physiques :.....	30
I.11. Applications des complexes :.....	35
<b>Chapitre II : Etude expérimentale : .....</b>	<b>36</b>
II.1. Généralités : .....	37
II.1.1. Le centre coordinateur : .....	37
II.1.2. Le ligand : .....	39
II.1.3. Le solvant : .....	41
II.2. Préparation des solutions .....	42
II.3. Matériels : .....	44
II.4. Essais préliminaires :.....	45
II.5. Etude cinétique :.....	47
II.6. Les séries finales :.....	49
II.7. Calcul par le programme SIRKO .....	55
<b>Chapitre III : Discussion des résultats expérimentaux :.....</b>	<b>69</b>
<b>Conclusion générale : .....</b>	<b>122</b>
<b>Références : .....</b>	<b>125</b>

## INTRODUCTION:

La complexation métallique est un phénomène d'association entre un métal sous forme de cation et ligands ou coordinats sous forme d'anions ou de molécules libres. La structure du complexe ainsi formé, dépend fortement de nombreux facteurs, citons :

- La taille du métal.
- La taille du ligand.
- La force des charges électrostatiques.

La formation des complexes octaédriques de symétrie  $O_h$  et tétraédrique de symétrie  $T_d$  du Cobalt(II) est bien connue, à partir des études à l'état solide [1]. Dans son état d'oxydation (+2), le Cobalt utilise une configuration  $d^7$  qui tend à former les complexes tétraédriques, vu que la différence d'énergie de stabilisation entre le champ octaédrique et le champ tétraédrique, est plus faible que celle dans les autres métaux de transition [2].

Gutmann et al [3-5] ont fait une étude quantitative détaillée des chloro-complexes du Cobalt(II) ; Nickel(II) et cuivre(II) dans différents solvants comme : triméthyle phosphate (TMP) ; acétonitrile (AN) ; diméthyle formamide (DMF) et carbonate de propylène (PC). Nous allons étudier la transformation  $O_h \rightarrow T_d$  suivant la formation de complexes mononucléaires successifs entre les ions «  $Co^{+2}$ ,  $Cl^-$  » et «  $Co^{+2}$ ,  $Br^-$  » dans le milieu alcoolique(méthanolique).

De nombreuses méthodes sont proposées pour de telles études caractéristiques : K.Fujii et al, par calorimétrie [6] ; E.P.Buchikhin et al [7] par titration conductimétrique ; Mitsuyoshi Ichihashi et al [8] par diffraction de rayon X...etc. En ce qui nous concerne nous utilisons exclusivement une méthode spectrophotométrique d'absorption dans les domaines les plus large possibles de l'UV ; du VIS et du proche infra rouge(PIR). Cette méthode est la mieux adaptée à l'obtention de constantes de stabilité ; des bandes de transfert de charges et des transitions d-d des halogéno-complexes, ainsi, qu'à l'étude de la structure en solution, par comparaison à l'état solide.

L'étude spectrophotométrique permet de connaître le nombre et la nature d'espèces absorbantes. Les spectres d'absorption obtenus, dans le DMF ; PC et diméthyle sulfoxyde

(DMSO) [9], révèlent la formation successive des chloro-complexes de cobalt(II) de formule générale :  $[\text{CoCl}_j]^{-(j-2)}$ .

Dans le but d'une fiable interprétation quantitative de l'ensemble des spectres d'absorption et pour mieux expliquer le phénomène de changement de structure, l'étude en question nécessite une méthode d'exploitation numérique puissante, qui postule des approximations par des fonctions mathématiques, et des critères statiques complémentaires à fin d'obtenir des valeurs satisfaisantes des constantes de déviations.

Outre leurs intérêts théoriques, les études spectrophotométriques de la complexation peuvent déboucher sur des applications pratiques (produits pharmaceutiques ; chimie organique et analytique). Les complexes jouent un rôle très important dans le métabolisme humain. En effet, ils interviennent dans plusieurs processus essentiels de la vie comme l'hémoglobine ou la vitamine B<sub>12</sub>[10-19] , qui sont respectivement des complexes du fer et du cobalt[20-22].

Certains complexes présentent également des propriétés thérapeutiques, comme le Cis-platine  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  qui est utilisé pour le traitement de certains cancers.

La recherche actuelle sur les complexes est essentiellement dirigée sur ces activités biologiques et thérapeutiques. Ainsi, le laboratoire de chimie de coordination du professeur Gilles BOUET, situé à la faculté de pharmacie d'Angers, étudie les propriétés thérapeutiques de complexes métalliques principalement. C'est dans ce contexte que notre travail sera orienté par une étude approfondie de manière quantitative qu'aura pour but de connaître le nombre de complexes formés en milieu méthanolique, en présence de cobalt et de chlorure, ainsi que de calculer la constante de formation des espèces présentes dans ce milieu.

Pour ce faire nous analyserons par spectrophotométrie un grand nombre de solutions de cobalt et de chlorure. Les absorbances obtenues à plusieurs longueurs d'onde dans l'ultra-violet, le visible et le proche infrarouge, seront interprétées et permettront le calcul des constantes de formation et de trouver le meilleur modèle adapté.

CHAPITRE I :

**RAPPEL THEORIQUE**

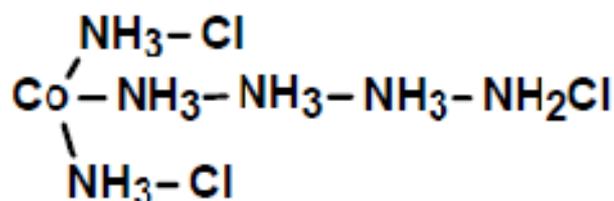
## **1 -Historique :**

La chimie de coordination est une division principale de la chimie inorganique, qui est elle-même la subdivision de la chimie qui s'intéresse à tous les composés inorganique qui ne font pas partie par certains aspects ni de la chimie organique qui s'occupe des composés organiques , ni de la chimie minérale qui s'intéresse aux minéraux et aux métaux et leurs alliages.

Les complexes de coordination sont en fait connus depuis fort longtemps. Lorsque Diesbach, fabricant de couleurs pour peintures préparait à Berlin en 1704 le fameux bleu de Prusse en chauffant de la crème de tartre (tartrate de potassium et d'antimoine), du salpêtre et du sang de bœuf, il avait obtenu le premier complexe synthétique du fer. Plus tard en 1799, Tassaert préparait un complexe du cobalt(III) en laissant agir une solution ammoniacale de chlorure de cobalt(II). Comment les composés  $K_4Fe(CN)_6$  ou  $CoCl_3$  pouvaient-ils exister alors que la valence ne dépasse pas 3 dans le fer et dans le cobalt ? Ce fut le mérite de Werner, non seulement d'expliquer l'existence des complexes, mais aussi de prévoir, sans le secours des méthodes modernes d'analyse, l'architecture de ces édifices [23].

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien, né à Mulhouse, est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. il a soutenu sa thèse de doctorat sur l'étude de la structure et la stéréochimie des composés azotés, il est revenu à Zurich. En 1895, il a acquis la nationalité suisse, et il est nommé professeur à l'université de Zurich.

Les formules telles que  $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ , solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque furent proposées, par analogie avec la chimie organique [2]

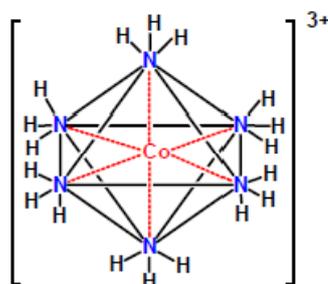


En 1893 Werner a eu l'inspiration qu'à la différence de ce que KeKulé avait proposé pour l'atome du carbone, le nombre de groupements fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation. D'où les trois postulats qu'il les a proposés:

1) Les métaux (le cobalt, le chrome, le platine...etc.) possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspond au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique.

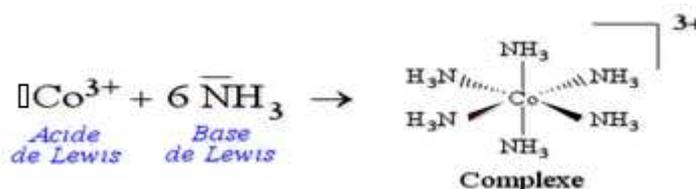
- La valence primaire correspond au **nombre d'oxydation**, responsable de la formation des ions en solution. Elle est satisfaite par des ions. Dans l'exemple ci-dessus, trois ions chlorures Cl<sup>-</sup>.

- La valence secondaire correspond au **nombre (indice) de coordination**. Elle est satisfaite par des ions (positifs le plus souvent, ou négatifs) ou par des molécules neutres telles que l'ammoniac, l'éthylènediamine, etc. Dans l'exemple ci-dessous : les 6 molécules d'ammoniac [24]. Le polyèdre dont les sommets sont constitués par les atomes directement liés à l'ion métallique s'appelle le **polyèdre de coordination**.



## 2 -Notion du complexe :

Un complexe est l'entité obtenue lors de la réaction entre un acide de Lewis et une base de Lewis:



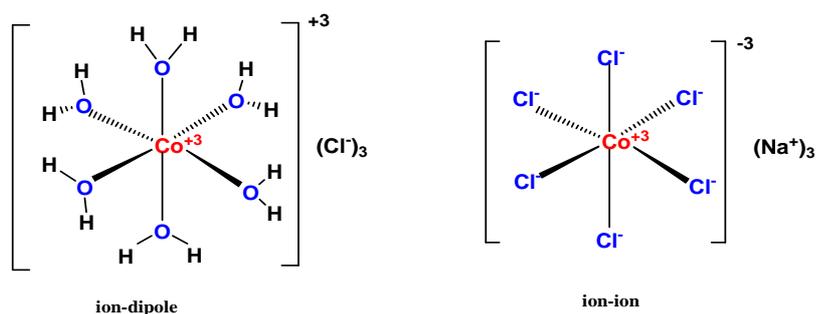
Cette définition reste très générale.

En chimie, les cations n'existent pratiquement jamais seuls ; dans tous leurs composés, ils sont environnés d'anions ou de molécules neutres, plus particulièrement en chimie inorganique, un **complexe** est un édifice polyatomique constitué d'un cation ou

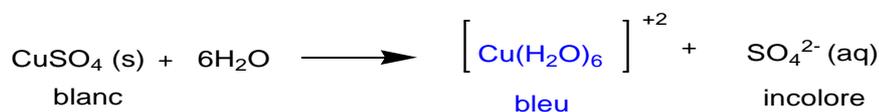
plusieurs, entouré de molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation appelées **ligands**, formant ainsi des liaisons chimiques avec celui-ci.

### Notion du complexe métallique :

C'est un complexe constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions (ligands). Les propriétés chimiques du complexe résultant, dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.



Lorsque les ligands entourent un ion central, on parle de réaction de complexation. Ces réactions sont souvent accompagnées par un changement de couleur provenant de transitions électroniques centrées sur l'ion métallique : le sulfate de cuivre devient bleu par hydratation :



Un complexe est dit **labile** si une réaction de substitution de ligand est facile, par contre un complexe **inerte** est un complexe qui substitue ses ligands assez difficilement (en présence de certaines conditions). Originellement, un complexe implique une association réversible de molécules, atomes, ou ions par des liaisons chimiques relativement faibles. Appliquée à la chimie de coordination, cette signification a évolué. Quelques complexes métalliques sont formés virtuellement irréversibles, et plusieurs sont liés les uns aux autres par des liaisons assez fortes [25, 26].

### 3 - Le nombre de coordination :

La structure d'un complexe dépend de son nombre de coordination, égal au nombre de liaisons  $\sigma$  entre les ligands et l'atome central, qui indique le nombre de liaisons auxquelles

participe le métal selon sa valence variée de 2 à 9. Peu de métaux possèdent le même nombre de coordination dans tous les complexes, c'est le cas de  $\text{Co}^{3+}$  ou  $n=6$  dans  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  ... [24]

Le nombre de liaisons métal-ligand dépend de la taille, de la charge et de la configuration électronique de l'ion métallique. La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes. La chimie des complexes est dominée par les interactions entre les orbitales moléculaires *s* et *p* des ligands et les orbitales atomiques *d* (ou *f*) de l'ion central. Les orbitales *s*, *p* et *d* du métal peuvent accepter un total de 18 électrons (pour les éléments du bloc *f*, ce maximum augmente à 32 électrons). Le nombre de coordination maximal dépend donc de la configuration électronique du métal (plus particulièrement du nombre d'orbitales vacantes qui peuvent engendrer une liaison  $\sigma$  ligand-métal). Toutefois, contrairement à la règle de l'octet en chimie organique, la règle des 18 électrons n'est pas absolue et de nombreux complexes stables ne la respectent pas [27].

Le nombre de coordination d'un complexe dépend aussi de la taille des ligands et du cation métallique. De petits ligands autour d'un gros cation vont entraîner un faible encombrement stérique, ce qui conduit à de grands nombres de coordination. Exemple :  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

-De petits cations entourés de gros ligands vont avoir des nombres de coordination faibles.

Exemple :  $\text{Pt}[\text{P}(\text{CMe}_3)_3]_2$

Pour les métaux de transition de la série **3d**, qui incluent les métaux d'intérêt biologique (qui sont les plus abondants sur Terre) tels que le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre, le nickel, le cobalt etc... le nombre de coordination est habituellement compris entre 4 et 6. De par leur grande taille, les lanthanides, les actinides et les métaux de transition des séries **4d** et **5d** pourront avoir des nombres de coordination plus grands (> 6).

#### **4 -Types de ligands :**

Beaucoup de molécules organiques ou inorganiques ont un grand nombre de paires électroniques libres et de nombreux arrangements géométriques possibles, il est tout à fait utile de mettre au point une classification générale des ligands, selon leurs structures et leurs nombres d'atomes donneurs [28].

##### **Ligands monodentés :**

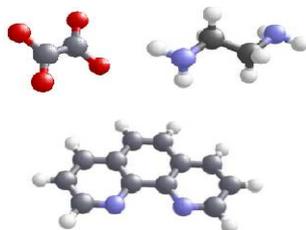
Les coordinats sont des anions ou des molécules avec un doublet libre qu'ils fournissent à l'atome central :

F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	H <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
<i>Fluoro</i>	<i>chloro</i>	<i>bromo</i>	<i>iodo</i>	<i>hydrido</i>	<i>cyano</i>	<i>oxo</i>	<i>peroxo</i>

$\text{OH}^-$	$\text{NH}_2$	$\text{NH}_2^-$	$\text{NO}_2$	$\text{ONO}^-$	$\text{NH}_3$	$\text{CO}$	$\text{NO}$
<i>Hydroxo</i>	<i>amido</i>	<i>imido</i>	<i>nitro</i>	<i>nitrito</i>	<i>ammino</i>	<i>carbonyl</i>	<i>nitrosyl</i>

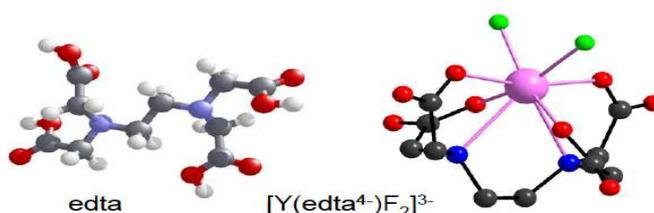
### ⚡ Ligands bidentés :

Le coordinaat se fixe à l'atome central par 2 positions :



### ⚡ Ligands polydentés :

L'ion éthylène diamine tétra-acétique ( $\text{Y}^{4-}$ ) est hexadentate, mais il peut jouer le rôle de ligand penta ( $\text{HY}_3^-$ ), tétradentate ( $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ).



### ⚡ Ligands chélatants :

De nombreux ligands possèdent plus d'un atome donneur ont des géométries telles qu'ils peuvent former plus d'une liaison covalente de coordination avec le même ion métallique. De tels ligands sont connus comme étant des ligands chélatants potentiels.

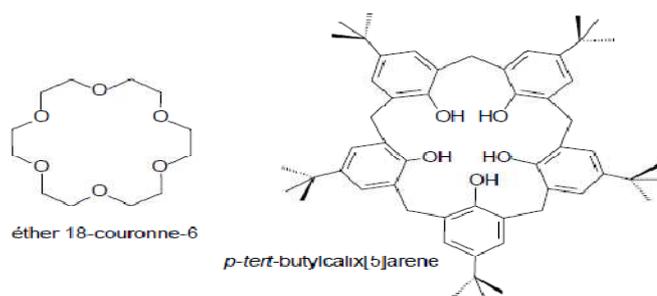
Ils doivent, évidemment, être non linéaires et former des liaisons dont les angles, sur l'atome métallique, sont raisonnables. Cette condition sur l'angle de liaison signifie normalement que les différents atomes donneurs sont situés suffisamment loin les uns des autres dans le ligand pour former des cycles à cinq ou six chaînons en comptant l'ion métallique.

On classe les ligands chélatants en fonction de leur nombre d'atomes donneurs qui sont convenablement positionnés pour agir en tant que donneurs vis-à-vis de même ion métallique. La plupart des ligands chélatants sont des ions ou des molécules organiques ; l'identification de leur potentiel chélatant est plus intéressante lorsqu'on donne une formule structurale condensée de l'espèce organique, sans identification de la présence de paires libres d'électrons [28].

✚ **ligands macrocycliques** : Une classe particulière de ligands chélatants comprend ceux constitués d'un grand cycle, même sans atome métallique, comportant plusieurs atomes donneurs à l'intérieur du cycle, capables de se lier à un ion métallique. De tels ligands sont dits macrocycliques :

La chlorophylle, l'hème et la vitamine B<sub>12</sub> contiennent tous des ligands macrocycliques.

Exemples :

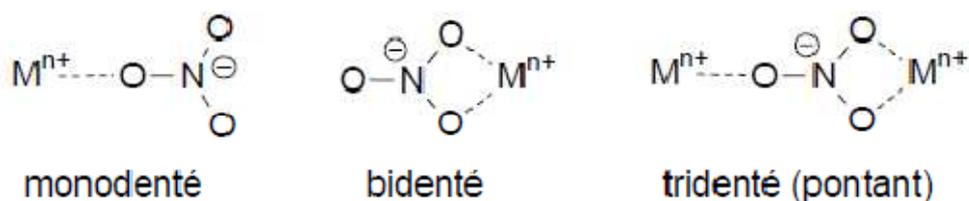


✚ **Les ligands pontants** :

Comme les halogénures et les autres anions monoatomiques ont plus d'une paire libre d'électrons, leur seconde (troisième) paire d'électron peut être donnée à un deuxième (troisième) ion métallique. Un ligand qui donne plus d'une paire d'électrons à plus d'un ion métallique ou un autre acide de Lewis est appelé ligand pontant. Comme Cl<sup>-</sup> dans Nb<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>, OH dans [Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, ou plusieurs ligands comme dans l'exemple ci-dessous :



Certains ligands se comportent différemment suivant les situations [2]. Par exemple le nitrate:



Beaucoup de ligands pontants sont linéaires, avec des atomes donneurs aux deux extrémités du ligand. Parmi les plus importants figurent certains ions **pseudo halogénures** (les ions cyanure, thiocyanate et thiosulfate...). Si un ligand possède deux différents types d'atomes donneurs, mais n'en utilise qu'un seul, on doit choisir l'atome donneur. Les ligands

qui peuvent utiliser l'un ou l'autre des deux (ou plus) atomes différents sont dits **ambidents** [29] (ambidentates). La règle générale utilisée pour prédire quel ligand se complexera avec quel métal est la suivante : « *les ligands chélates forment des complexes plus stables que les ligands monodentates analogues* (généralement, les ligands chélates de plus haute denticité donneront les complexes plus stables que les ligands de plus faible denticité) ; *les ligands macrocycliques de taille appropriée forment des complexes plus stables que les ligands chélates* [28].

## **5 -La solvation**

La formation d'un complexe à partir de molécules de solvant est appelée **solvation**, ou **hydratation** si le solvant est l'eau. On trouve les solvants non aqueux dans différentes classes de produits chimiques qui peuvent être classés selon les caractéristiques de la liaison chimique impliquée dans leur structure [30].

- Les solvants non aqueux les plus utilisés sont les « *liquides moléculaires* ».
- Les milieux de « *sel fondu* » font la classe la plus large des solvants inorganiques non-aqueux et ils sont connus comme des excellents milieux pour la préparation de plusieurs composés. Ils consistent en des fontes ioniques dans l'état liquide et couvrent une large gamme de température.
- La troisième classe des solvants non -aqueux est celle des « *métaux peu fondants* » dans leurs états liquides. Tel que le sodium liquide et le mercure liquide [31]

Lorsqu'un ion se trouve en solution, sa charge électrique génère un champ électrostatique qui polarise les molécules autour de lui. On distingue trois zones autour de cet ion (l'exemple ci-dessous est donné pour un cation) :

- **La sphère de coordination interne** (ou 1<sup>ère</sup> sphère de coordination) : les molécules de solvant et, parfois, des anions, sont directement fixés sur le cation. Cette zone peut être souvent bien caractérisée (nombre et position des ligands).

- **La sphère de coordination externe** (ou 2<sup>ème</sup> sphère de coordination) : les molécules de solvant et les anions sont orientés par le champ électrique du cation, mais ne sont pas directement fixés sur lui. Ils peuvent cependant y être reliés par des ponts hydrogène.

Cette zone est difficile à analyser.

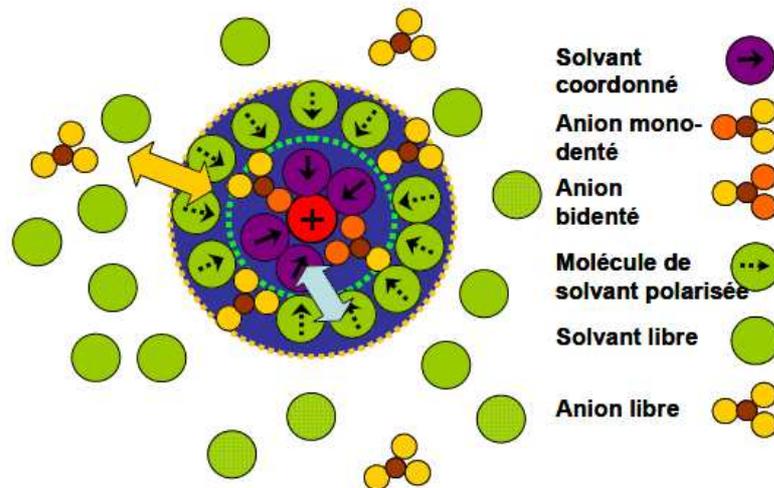
- **Le solvant**, non influencé par le cation.

Des échanges se déroulent continuellement entre le solvant et les sphères de coordination, si bien qu'il faut considérer l'édifice complexe comme étant une structure moyenne. Lorsqu'un cation se déplace au sein d'une solution, il emporte avec lui ses deux sphères de coordination.

Définitions :

-Le **nombre de coordination NC** est égal au nombre de liaisons chimiques cation-ligand.

-Le **nombre de solvatation** est le nombre de molécules se déplaçant avec le cation (1ère + 2<sup>ème</sup> sphères de coordination). Pour les aqua ions il est souvent environ le double du nombre de coordination.



**Figure I.1** : les sphères de coordinations [24]

Lorsque les liaisons ne sont pas directionnelles, l'échange entre les molécules de solvant libres et complexées est souvent très rapide [24]. Les liquides moléculaires comme solvants sont fréquemment classés comme « solvants ionisants » et « solvants non-ionisants » [32]. Les solvants ionisants sont décrits comme étant polaires et vont dissoudre plusieurs composés ioniques et covalents pour donner des solutions conductrices [32], avec une tendance remarquable de solvater des solutés ou des ions ; ceci est fréquemment démontré par la formation de composés cristallins contenant des molécules du solvant (solvates). Une distinction pointue entre les solvants ionisants et non-ionisants, est aussi impossible qu'une distinction entre un conducteur de courant électrique et un isolateur [31]. Donc un liquide covalent comme le chlorure stannique [33] peut être appelé, ou pas, un solvant ionisant, puisqu'il dissout certains composés covalents pour donner des solutions de très faibles conductivités. La suggestion est faite pour classer les solvants selon ceux qui sont semblables à l'eau et ceux qui ne le sont pas, mais aucunes définitions non ambiguës pouvaient être données [34]. Avec le développement des définitions des acides et des bases de BRONSTED [35] et LOWRY [36], on a trouvé plusieurs solvants auxquels ces définitions peuvent être appliquées. Il en a suivi, donc que les solvants sont classés comme des « solvants contenant

de protons » et des « solvants libres de protons » [37]. Ces derniers contiennent l'hydrogène dans la forme ionisable, et les protons produits par l'auto-ionisation sont considérés comme des protons solvatés. Les solvants contenant-proton typiques sont : l'eau, l'ammoniaque, l'hydrazine, acide sulfurique, acide nitrique, acides acétique et formique, cyanure d'hydrogène, les alcools et les amides [31]. Du point de vue structural, les solvants peuvent être distingués selon leur capacité de former des liaisons hydrogène à l'état liquide. Du point de vue de la chimie de coordination, une distinction entre solvants coordonnants et non-coordonnants est suggérée [38].

Selon l'approche de la chimie de coordination, les solvants peuvent être divisés en :

1. *Solvants donneurs*, qui ont une grande tendance de réagir avec les accepteurs de la paire d'électron.

2. *Solvants accepteurs*, qui tendent à réagir avec les donneurs de paire d'électron.

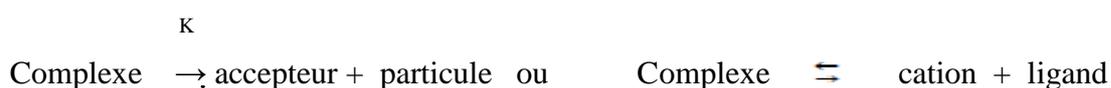
Plusieurs caractéristiques vont être différentes pour ces deux classes de solvants. Ces derniers, vont solvater les cations du métal en premier lieu, alors que les premiers vont solvater, principalement, les anions.

Puisque plusieurs solvants non-aqueux sont réactifs, corrosifs, toxiques, très volatiles ou ont une combinaison de ces propriétés indésirables, les difficultés expérimentales peuvent être considérables. La réactivité des solvants peut exiger l'exclusion de l'oxygène ou du CO<sub>2</sub> et plus probablement celle de l'eau. Les termes « non-aqueux » et « anhydre » doivent être bien compris dans le sens de « contenu d'eau extrêmement faible ». Chaque solvant exigera donc des techniques spéciales de purification et de manipulation. La référence peut être attribuée à l'excellente présentation Donnée par POPOV [39].

## **6 -Constantes de formation et diagrammes de distribution :**

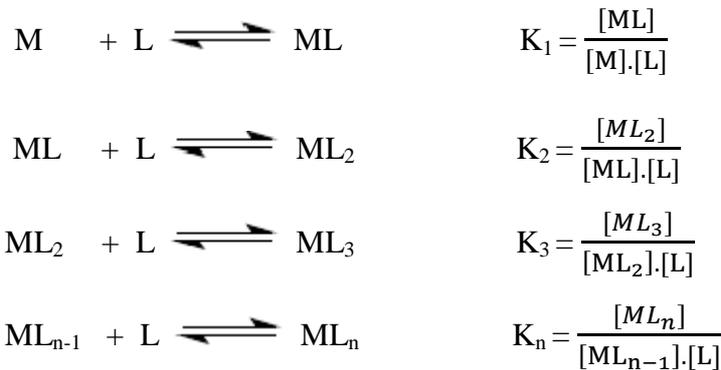
### ***1-Constante de formation :***

Un complexe est défini comme un accepteur de particule.



Les réactions des complexes sont généralement étudiées en solution aqueuse. Des molécules de solvant se trouvent ainsi coordonnées au métal de transition, jouant ainsi le rôle de ligand. Si un second ligand est introduit en solution, ce dernier va entrer en compétition avec le solvant et va complexer le métal de transition. La réaction qui a lieu est une **réaction de substitution**. Soit le cas général d'un complexe dans lequel n ligands identiques L se lient à un ion central M (les charges sont

omises par souci de simplification). Les équilibres de formation **successifs** et leurs constantes sont donnés par :



Les  $K_i$  sont les **constantes successives de formation**. Si l'on écrit directement la formation d'un complexe  $ML_i$ , l'équilibre correspondant est qualifié de « **global** » :



La **constante globale de formation**  $\beta_i$  est égale au produit des  $i$  premières constantes de formation successives puisque l'équilibre global est la somme des  $i$  premiers équilibres successifs :

$$\beta_1 = K_1 \quad ; \quad \beta_2 = K_1 \cdot K_2 \quad ; \quad \beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \quad ; \quad \beta = \prod_{j=1}^i K_j$$

Dans les tables, on reporte les  $\log K$  ou les  $\log \beta$ . Dans l'eau, les complexes sont formés à partir des aqua ions, si bien que les équilibres devraient s'écrire comme dans l'exemple ci-dessous.

## 2- Constante de dissociation :

La constante de dissociation ( $K_D$ ), est l'inverse de la constante de formation ( $K_f$ ) :

$$K_D = \frac{[\text{cation}].[ligand]}{[\text{complexe}]} = \frac{1}{K_f}$$

$pK_D = -\log K_D = \log K_f$ , comme  $K_D$  caractérise la dissociation du complexe donc :

- Plus  $K_D$  est grand, et plus le complexe est instable.
- Plus  $pK_D$  est grand, et plus le complexe est stable.

De la même façon que pour les constantes de formation, on trouve la constante de dissociation globale et les constantes de dissociation successives :

Exemples :



Constante de dissociation globale

2-  $K_D$  successives :




---



### 3-Diagrammes de distribution :

Ces diagrammes permettent de visualiser les fractions des différentes espèces en équilibre en fonction de la concentration en ligand. Ces fractions sont désignées par  $\alpha_i$  :

$$\alpha_i = \frac{[\text{ML}_i]}{\sum_{j=0}^n [\text{ML}_j]} = \frac{[\text{ML}_i]}{[\text{M}]_{\text{tot}}} \quad j=0 \text{ désigne l' aqua ion } [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+} = [\text{M}]$$

Développons en fonction des constantes globales de formation  $\beta_i$

$$[\text{ML}_i] = \beta_i [\text{M}] \cdot [\text{L}]^i \quad [\text{M}]_{\text{tot}} = \sum_{j=0}^n \beta_j [\text{M}] [\text{L}]^j$$

$$\alpha_i = \frac{\beta_i [\text{L}]^i}{\sum_{j=0}^n \beta_j [\text{L}]^j}$$

Ainsi, les  $\alpha_i$  ne dépendent que des  $\beta_i$  et de la concentration en **ligand libre**. Ils ne sont pas fonction de la concentration en métal.

Une autre notion utile est le nombre moyen total de molécules de ligand liées au métal,  $\bar{n}$ :

$$\bar{n} = \frac{[\text{L}]_{\text{tot}} - [\text{L}]}{[\text{M}]_{\text{tot}}} = \frac{\sum_{j=1}^n j \cdot \beta_j [\text{L}]^j}{\sum_{i=0}^n \beta_i [\text{L}]^i}$$

Les  $\alpha_i$  étant reliés à la concentration en ligand libre, il peut être utile de disposer d'un autre diagramme reliant la concentration en métal totale à la concentration en ligand libre [40] :

$$[\text{M}]_{\text{tot}} = \sum_{j=0}^n [\text{ML}_j] = [\text{M}] \sum_{j=0}^n \beta_j [\text{L}]^j ; \quad \text{Soit : } q = \frac{[\text{L}]_{\text{tot}}}{[\text{M}]_{\text{tot}}}$$

$$[\mathbf{M}]_{\text{tot}} = \frac{\sum_{j=0}^n \beta_j [\mathbf{L}]^{j+1}}{\sum_{j=0}^n (\mathbf{q}-j) \beta_j [\mathbf{L}]^j}$$

Ainsi, un système métal/ligand est complètement caractérisé par deux diagrammes, présentés usuellement sous les formes suivantes :

- (i)  $\alpha_i$  et  $n = f(\log [\mathbf{L}])$
- (ii)  $\log [\mathbf{M}]_{\text{tot}} = f(\log [\mathbf{L}])$  pour différentes valeurs de  $q$ .

## 7- Stabilité des complexes :

**7-1) Aspects thermodynamiques :** A température et pression constantes, la constante  $K$  d'un équilibre chimique est reliée à l'enthalpie libre (enthalpie de Gibbs) de la réaction de gauche à droite par la relation  $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$ ,  $R =$  constante des gaz parfaits  $= 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Or la variation d'enthalpie de Gibbs comporte deux termes, la variation d'enthalpie et la variation d'entropie :  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$

Pour qu'un complexe ML soit stable, il faut que  $K > 1$ , donc  $\Delta G^0 < 0$ . La formation d'un complexe sera donc favorisée :

- Parce que  $\Delta H^0 \ll 0$  : si la liaison M-L est plus stable que la liaison M-solvant ; on parle de **stabilisation enthalpique**,
- Parce que  $\Delta S^0 \gg 0$  : si la formation de la liaison M-L génère plus de degrés de liberté ; on parle de **stabilisation entropique**,
- Parce que  $\Delta H^0 < 0$  et  $\Delta S^0 > 0$ .

Il arrive souvent que les effets enthalpiques et entropiques soient antinomiques. La stabilisation entropique se produit avec des ligands polydentés (chélatants) ou macrocycliques[2].

### **7-2) Effet statistique :**

Les constantes de formation successives  $K_n$  diminuent généralement lorsque  $n$  augmente (en absence d'effet coopératif):  $K_1 > K_2 > \dots > K_n$ . Si l'on suppose que les  $N$  sites de coordination sont tous identiques (symétrie sphérique), et qu'ils restent identiques lors du processus de complexation, on a pour un ligand monodenté :  $K_j / K_{j+1} = \frac{(N-j+1) \cdot (j+1)}{j(N-j)}$

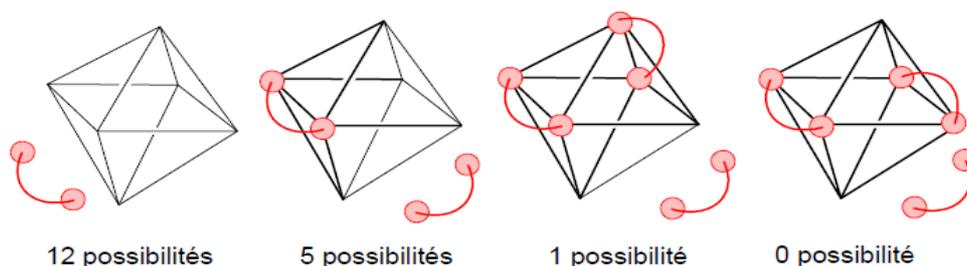
Cette tendance peut s'expliquer facilement en observant que plus un complexe est substitué, plus le nombre de positions labiles accessibles pour une nouvelle substitution diminue.

**Tableau I.1** : Rapports statiques calculés pour des constantes de formation successives [24]

N	K <sub>1</sub> /K <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> /K <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> /K <sub>4</sub>	K <sub>4</sub> /K <sub>5</sub>	K <sub>5</sub> /K <sub>6</sub>	K <sub>1</sub> /K <sub>N</sub>
2	4	-	-	-	-	4
3	3	3	-	-	-	9
4	2.67	2.25	2.67	-	-	16
5	2.50	2	2	2.50	-	25
6	2.40	1.88	1.78	1.88	2.40	36

Pour un ligand bidenté et une géométrie octaédrique (N = 3), il faut tenir compte du fait que le premier ligand peut se fixer le long de n'importe laquelle des 12 arêtes de l'octaèdre, alors que la dissociation de ML ne peut se produire que d'une manière. Le deuxième ligand peut se fixer le long de 5 arêtes et la dissociation de ML<sub>2</sub> peut se faire de 2 manières différentes. Le troisième ligand n'a plus qu'une possibilité de fixation, mais ML<sub>3</sub> peut se dissocier de 3 manières différentes. De plus, si le 2<sup>ème</sup> ligand s'est fixé dans le même plan que le premier, il n'y a pas possibilité de former ML<sub>3</sub>. La probabilité de former ML<sub>3</sub> doit encore être corrigée car l'un des 5 composés ML<sub>2</sub> possibles ne peut accepter un troisième ligand, donc :

$$K_1 / K_2 = \frac{12}{1} \cdot \frac{2}{5} = 4,8 \quad \text{et} \quad K_2 / K_3 = \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{1} \cdot \frac{5}{4} = 9,4$$

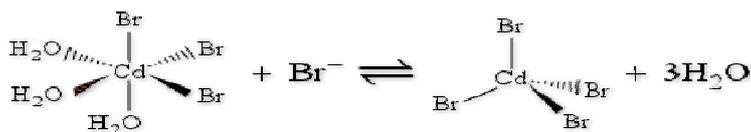


Les déviations proviennent notamment de contraintes stériques entre les brins de ligand et du fait qu'après coordination du premier ligand, la densité électronique sur l'ion diminue, ce qui résulte en une attraction plus faible du ligand suivant [40].

Les effets entropiques sont eux liés à des variations du degré de liberté des molécules ou au désordre du système. Plus un système est désordonné, plus son entropie est élevée.

Un écart important à cette règle indique en général un changement important de la structure géométrique et/ou électronique du métal central. Ainsi les constantes de formations successives menant à la formation de [CdBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> présentent une anomalie avec K<sub>4</sub> > K<sub>3</sub>.

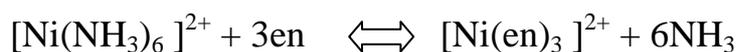
Dans ce cas, le cadmium passe d'une géométrie octaédrique à une géométrie tétraédrique lors de la quatrième substitution par un ion Br<sup>-</sup> (figure I.2).



**Figure I.2 :** Passage d'un complexe de cadmium de la géométrie octaédrique à la géométrie tétraédrique.

### 7-3) Effet chélate :

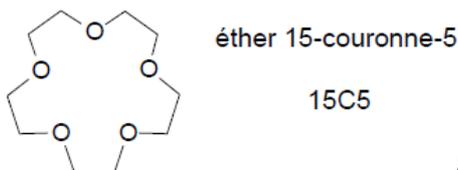
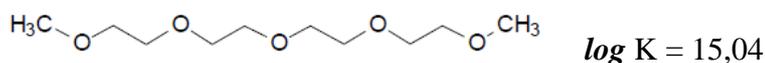
Certains ligands présentent plusieurs atomes donneurs susceptibles de former des liaisons avec un atome métallique. Ce sont des ligands **polydentes** ou **chélatants**. Ces ligands, comme les ligands monodentes, sont susceptibles de former des complexes avec les métaux de transition. Ceux-ci présentent une stabilité particulière vis à vis des complexes de ligands monodentes. Cet **effet stabilisateur** est essentiellement un effet **entropique**. Prenons comme exemple la réaction suivante, où un ion  $\text{Ni}^{2+}$  complexé par six ligands  $\text{NH}_3$  voit ceux-ci substitués par ligands bidentes éthylènediamine (en) :



Dans les deux complexes mis en cause, les liaisons métal-ligand sont les mêmes (ce sont des liaisons métal-azote). Nous pouvons donc prévoir que la différence d'enthalpie de réaction sera petite. Notons qu'à la différence des cycles de la chimie organique, les cycles à cinq atomes sont généralement plus stables que les cycles à six atomes. En effet, l'atome métallique est plus gros que l'atome de carbone et les angles  $\text{L} - \text{M} - \text{L}$  sont de  $90^\circ$  dans les complexes plan-carré et octaédrique contre un angle optimum de  $109,5^\circ$  dans le carbone tétraédrique. Pour les cycles présentant des effets de résonance significatifs, les cycles à six atomes sont parfaitement stables.

### 7-4) Effet macrocyclique :

Un effet similaire est observé avec des ligands macrocycliques. Soient les complexes  $[\text{La}(\text{15P5})]^{3+}$  et  $[\text{La}(\text{15C5})]^{3+}$  :



$$\log k = 6,48$$

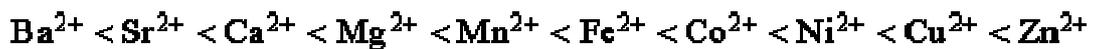
La formation des deux complexes à partir de l'ion solvaté libre le même nombre de molécules de solvant. Par contre, l'éther linéaire (éther diméthylque du pentaéthylèneglycol) 15P5 doit modifier considérablement sa conformation pour se rapprocher de celle du

macrocycle lors de la complexation. Son nombre de degrés de liberté s'en trouve réduit et la différence de stabilité entre les deux complexes s'explique par cet effet entropique. C'est ce que l'on appelle l'effet macrocyclique.

7-5) *Influence du cation sur la stabilité des complexes :*

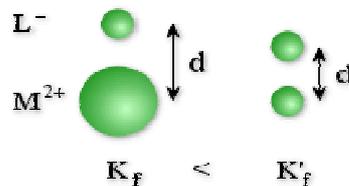
● **Série d'Irving-Williams :**

La constante de formation  $K_f$  pour les ions  $M^{2+}$  et des ligands similaires augmente dans l'ordre suivant :



**L ordre de stabilité est l'ordre inverse de taille des cations.**  $Ba^{2+}$  est plus volumineux que  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  plus volumineux que  $Zn^{2+}$ . Cet ordre à deux origines :

- Electrostatique : les ions les plus gros ont des constantes  $K_f$  plus faibles : les charges métal-ligand sont éloignées ; l'énergie d'interaction électrostatique (inversement proportionnelle à la distance  $d$  entre métal et ligand) est faible.



- L'énergie de stabilisation du champ cristallin pour les métaux de transition.

Entre  $Mn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ , l'ESCC augmente en valeur absolue si l'ion est dans son état haut-spin (dans ce contexte, l'énergie d'appariement des électrons  $P$  n'a pas été prise en compte) :

$M^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$
ESCC	0	$-2/5\Delta_o$	$-4/5\Delta_o$	$-6/5\Delta_o$

## 8 - Complexes des métaux de transition :

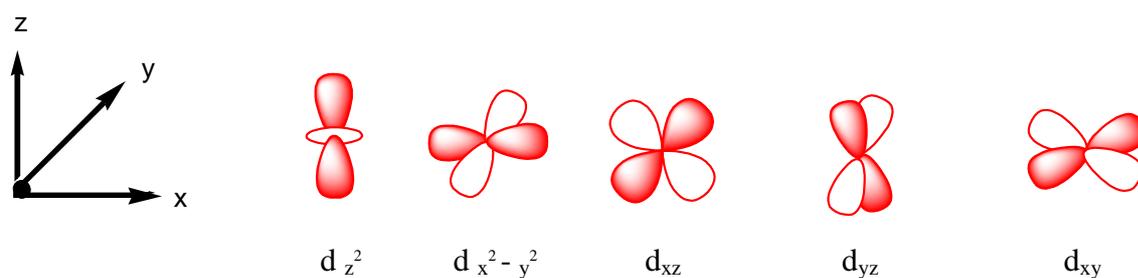
Les complexes formés à partir des ions métalliques des orbitales d (et f) incomplètement remplies possèdent certaines caractéristiques que l'on n'observe pas dans d'autres complexes. La première est la plus évidente entre elles est la grande variété de couleurs observée dans ces complexes. Une deuxième caractéristique, qui leur est propre, réside dans les propriétés magnétiques de ces ions, ils peuvent avoir des électrons non appariés, ce qui entraîne le magnétisme. Une troisième caractéristique importante est le grand nombre de degrés d'oxydation possibles, qui peuvent différer d'un électron seulement. Une quatrième caractéristique est que les ions métalliques du bloc d peuvent bien se lier à certains types de ligands tels que le monoxyde de carbone qui se lie rarement aux autres éléments du bloc p [7].

**a) La théorie du champ cristallin :** (Développée aux alentours de 1930[41]).

Plusieurs propriétés particulières de complexes des blocs d (et f) résultent du fait que, dans le complexe, l'ion métallique central est généralement *non sphérique* en raison de l'occupation partielle des orbitales de valence. Les ions métalliques possédant une des configurations électroniques incomplètes possibles allant de  $d^1$  à  $d^9$  et de  $f^1$  à  $f^{13}$  auront une surface irrégulière qui interagira différemment avec les ligands entrants, selon la direction à partir de laquelle ces derniers approcheront le métal [28]. Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est à dire une interaction ionique.

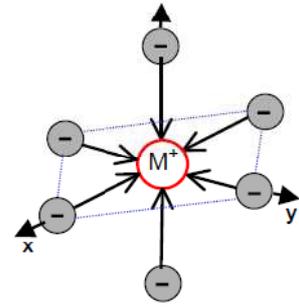
- **Champ cristallin octaédrique :**

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales d sont dégénérés (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité  $\Delta E$ . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence. Les propriétés dépendront de la nature de l'orbitale occupée par les électrons (fig.I.3)



**Fig I.3 :** Orientation des orbitales d des éléments de transition [29].

Les lobes des orbitales  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$ , sont orientées suivant les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Si l'électron est dans l'une de ces orbitales, il poussera la charge ponctuelle qui s'approche donnant un complexe moins stable on dit que les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_z^2$  sont déstabilisées et appelée  $e_g$ . D'autre part, les lobes des trois orbitales,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont situées entre les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$



entraînant une répulsion beaucoup plus faible, elles sont dites donc stabilisées et appelées  $t_{2g}$ . L'ion complexe ayant un électron dans une orbitale  $t_{2g}$  subit une répulsion plus faible de la part du ligand dans le complexe octaédrique. Les ligands peuvent se déplacer plus près de l'ion métallique le long des axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  dépourvus d'électrons  $d$ , donnant ainsi leurs électrons à l'ion métallique de façon plus efficace et ils forment un complexe plus stable. L'énergie supplémentaire libérée considérée comme un résultat de cette interaction non sphérique est appelée **énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC)** de l'ion complexe.

Le  $\Delta_o$  représente le paramètre d'éclatement ou du dédoublement du champ cristallin *octaédrique* qui, en termes d'énergie, exprime la séparation des niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ , également représenté par  $10Dq$ , l'indice « o » signifie octaédrique. Le niveau  $t_{2g}$  est plus bas en énergie que le niveau  $e_g$ . Sous l'effet du champ octaédrique des ligands, les électrons tendent à occuper les niveaux les plus bas en respectant la règle de Hund (multiplicité maximale c'est à dire le maximum d'électrons non appariés).

### **Configurations électroniques haut-spin et bas-spin : propriétés magnétiques**

Le quatrième électron d'un ion métallique  $d^4$ , tel que  $Cr^{2+}$  ou  $Mn^{3+}$ , doit choisir entre deux maux. S'il va dans l'une des trois orbitales  $t_{2g}$  évitant ainsi la répulsion des électrons du ligand, il est repoussé par l'autre électron présent dans l'orbitale ; il doit entrer dans cette orbitale avec un spin antiparallèle à celui de l'électron déjà présent ; les deux électrons sont donc appariés. L'énergie nécessaire pour forcer ces deux électrons à rester dans la même orbitale est appelée **énergie d'appariement, P** (tableau 1). A partir de ce dernier tableau, on peut voir que l'appariement est difficile dans les ions chargés +3 (qui sont plus petits) que dans les ions plus gros chargés +2.

Si le quatrième électron doit éviter de payer le prix de cette énergie d'appariement, il doit, à la place, aller dans l'une des orbitales  $e_g$  qui sont plus haute en énergie de  $\Delta_o$ , le paramètre de dédoublement du champ cristallin. Pour un ion métallique  $d^4$ , il y a donc deux configurations électroniques possibles. Si, pour l'ion métallique en question, P est plus petit

que  $\Delta_o$  (par exemple les électrons s'apparient assez facilement dans une orbitale si celle-ci est grosse), on choisit la première configuration électronique,  $t_{2g}^4$ .

Si le champ électrique des ligands est relativement faible, entraînant que P devient plus grande que  $\Delta_o$ , on a la configuration électronique  $t_{2g}^3 e_g^1$ . Les complexes dans lesquels les électrons d du métal s'apparieraient plutôt que de lutter contre le champ électrique fort des atomes donneurs du ligand sont appelés **complexes à champ fort** : un exemple pour  $\text{Cr}^{+2}$  est le complexe de cyanure  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Les complexes dans lesquels les électrons d du métal peuvent plus facilement vaincre le champ électrique des ligands sont appelés **complexes à champ faible** ; pour  $\text{Cr}^{+2}$ , l'ion hydraté  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  en est un exemple. Presque tous les complexes des métaux ayant des orbitales de valence 4d et 5d sont des complexes à champ fort, car les orbitales de valence 4d et 5d peuvent mieux s'étendre et interagir avec (être repoussées par) les orbitales de ligands.

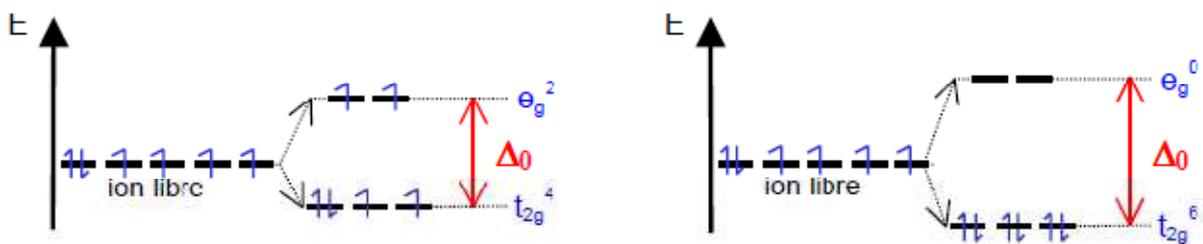
On observe la même dichotomie parmi les complexes formés d'ions métalliques ayant cinq, six et sept électrons d de valence. Dans les champs forts de ligands qui sont généralement présents dans les complexes de cyanure, un ion métallique  $d^5$  tel que  $\text{Mn}^{+2}$  ou  $\text{Fe}^{+3}$  adopte la configuration électronique  $t_{2g}^5$  avec une ESCC de  $-2\Delta_o(+2P)$ . Dans les champs faibles de ligands, (généralement présents dans les ions hydratés de la quatrième période), les ions  $d^5$  adoptent la configuration électronique  $t_{2g}^3 e_g^2$  avec une ESCC égale à zéro. Le processus continue pour les ions métalliques  $d^6$  (par ex.  $\text{Fe}^{+2}$  fig.6) et  $d^7$  (par ex.  $\text{Co}^{+2}$ )

**Configuration 1 :  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$**

(Règle de Hund respectée)

**Configuration 2 :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$**

(Règle de Hund non respectée)



**Fig.I.4** : Diagrammes d'énergie de l'ion  $\text{Fe}^{+2}$  dans un champ faible (config.1) et dans un champ fort (config.2).

$$\text{ESCC 1} = 4(-2/5\Delta_o) + 2(+3/5\Delta_o) + 1P$$

$$\text{ESCC 2} = 6(-2/5\Delta_o) + 3P$$

$$\text{ESCC 1} = -2/5\Delta_o + P = -0.4\Delta_o + P$$

$$\text{ESCC 2} = -12/5\Delta_o + 3P = -2.4\Delta_o + 3P$$

La configuration adoptée dépend donc de l'importance relative de  $\Delta_o$  et de P :

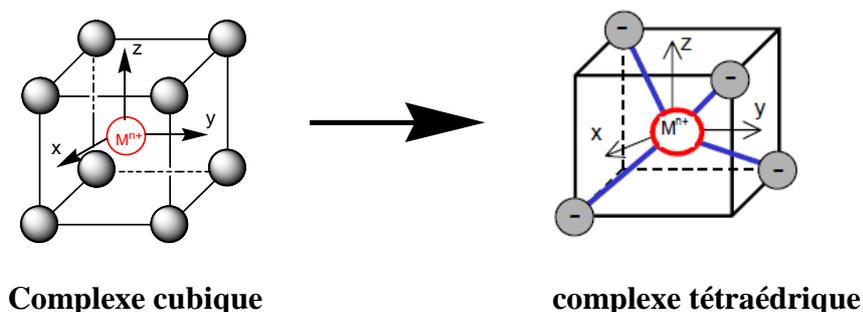
-Si  $\Delta_o < P$ , on observe la **configuration 1** et on parle de **configuration spin élevé** et de **champ faible**

-Si  $\Delta_o > P$ , on observe la **configuration 2** et on parle de **configuration spin faible** et de **champ fort**.

Quand on ajoute un électron supplémentaire à une configuration électronique  $d^7$  à champ fort ou à champ faible pour obtenir la configuration  $d^8$  (comme dans  $Ni^{+2}$ ) on arrive à une seule configuration électronique possible  $t_{2g}^6 e_g^2$ , avec une ESCC de  $-1/2 \Delta_o$ . Tous les complexes octaédriques  $d^8$  ont la même configuration électronique, il n'est donc plus nécessaire de faire la distinction champ faible/ champ fort [3]. De même, les ions  $d^9$  (par ex.,  $Cu^{+2}$ ) adoptent la configuration électronique  $t_{2g}^6 e_g^3$  avec une ESCC de  $-0,6 \Delta_o$ . Les ions  $d^{10}$  sont évidemment sphériques ; ils ont une ESCC nulle et une configuration électronique  $t_{2g}^6 e_g^4$ .

- **Champ cristallin tétraédrique:** Pour voir comment les énergies des orbitales d se dédoublent dans un champ cristallin tétraédrique, il est utile de considérer d'abord une géométrie proche mais beaucoup moins fréquente, celle d'une coordination cubique à huit ligands. La caractéristique essentielle de la coordination cubique, est qu'il n'existe pas de répulsions fortes entre les orbitales d et les ligands. Ces derniers se divisent encore en deux niveaux identiques à ceux de la géométrie octaédrique,  $t_{2g}$  et  $e_g$ , mais dans ce cas, c'est le niveau  $t_{2g}$  qui subit la répulsion la plus forte ceci est dû à ce que les lobes de ce niveau d'orbitales sont dirigés vers le centre des arêtes, plus proches des ligands que les lobes des orbitales  $e_g$  qui sont dirigés vers les centres des faces. Par conséquent, le diagramme des niveaux d'énergie est l'inverse de celui des complexes octaédrique ; le paramètre de dédoublement total  $\Delta_c$  (c pour cubique) peut apparaître approximativement égal aux huit-neuvièmes de celui existant dans un complexe octaédrique,  $\Delta_o$ .

Le cas le plus important de complexation tétraédrique est obtenu simplement en supprimant du jeu cubique la moitié des ligands (figure I.5). Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ ) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ).



**Fig.I.5 :** Passage de la géométrie cubique vers tétraédrique.

Les orbitales déstabilisées sont donc  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$ , appelées orbitales  $t_2$ , et les orbitales stabilisées sont  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2 - y^2}$ , appelées orbitales  $e$ . Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales  $s$  éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie  $e$  et  $t_2$ . Le schéma des interactions reste le même mais le dédoublement total est maintenant réduit de moitié. Le paramètre de dédoublement total  $\Delta_t$  ( $t$  pour tétraédrique) est maintenant égal à seulement quatre-neuvième de  $\Delta_o$  (figure 8) parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales  $d$  est moins direct, On montre que  $\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$  (4 ligands en champ tétraédrique / 6 ligands en champ octaédrique). Par conséquent  $\Delta_t$  n'est jamais plus grand que l'énergie d'appariement  $P$ , les configurations à spin faible sont rarement observées et tous les complexes tétraédriques sont à champ faible (haut spin) [28].

Le passage d'une configuration spin élevé à spin faible est possible pour les éléments  $d^3$  à  $d^6$ , mais peu d'exemples de complexes présentent cette possibilité

Exemple :

Pour une configuration générale  $e^x t_2^y$ :

$$\text{ESCC} [4] = x (-3/5\Delta_t) + y (2/5\Delta_t)$$

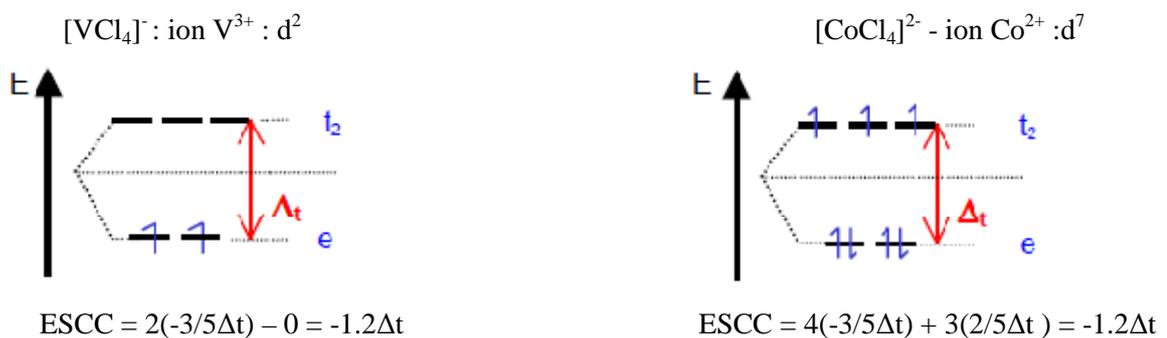


Figure I.6 : Diagrammes d'énergie de  $V^{3+}$  et  $Co^{2+}$

## b) Théorie de la liaison de valence (Pauling) :

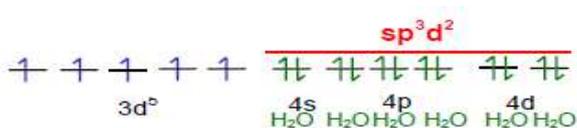
Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre les ligands (ils apportent des doublets électroniques) et le métal ou l'ion métallique (il possède des orbitales vides) qui permet la formation d'une liaison covalente de coordination. Le modèle utilise l'hybridation des orbitales  $nd$ ,  $(n+1)s$   $(n+1)p$  et  $(n+1)d$  de l'ion de transition pour rendre compte des structures et des propriétés magnétiques observées dans les complexes.

Dans certains cas, on est obligé d'admettre que l'orbitale atomique hybride fait intervenir les orbitales atomiques  $4d$  pour respecter la géométrie et le moment magnétique observé. L'ion  $Fe^{3+}$  ( $3d^5$ ) présente les deux types d'hybridation :

**Table I.2 :** Type d'orbitale hybride formée en fonction de la géométrie du complexe :

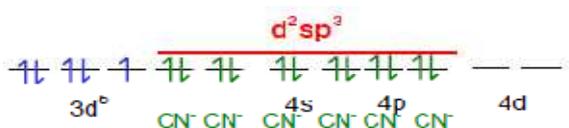
Nombre de coordination	Géométrie	Orbitales hybrides	Exemple
2	Linéaire	sp (ou ds)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ou $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	Tétraédrique	$sp^3$ (ou $d^3s$ )	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$
4	Carré plan	$dsp^2$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$
6	Octaédrique	$d^2 sp^3$ (ou $sp^3 d^2$ )	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow$  utilisation des orbitales 4d :



paramagnétique  
5 e- célibataires  
 $n_{\text{eff}} = 5.92$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow$  utilisation des orbitales 3d :



paramagnétique  
1 e- célibataire  
 $n_{\text{eff}} = 1.73$

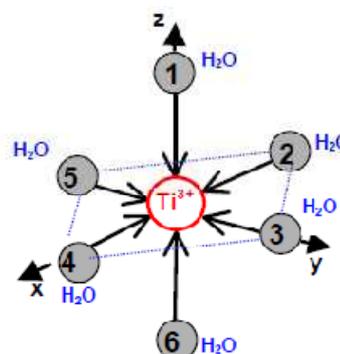
Cette théorie rend compte des propriétés magnétiques et de la géométrie mais ne permet pas d'expliquer la couleur des complexes.

### c) Théorie des orbitales moléculaires :

**cas d'un complexe octaédrique :** Le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (**O.M.**) est construit par recouvrement des orbitales atomiques (**O.A.**) des ligands et du métal de transition. Dans le cas d'un complexe octaédrique des métaux de la 1ère série de transition, il y a 9 orbitales de valence pour l'ion métallique : les orbitales (3d, 4s, 4p) ou (4s, 4p, 4d).

6 de ces O.A. :  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2 - y^2}$ , s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  ont leur lobes orientés suivant les axes  $O_x$ ,  $O_y$  et  $O_z$  c'est à dire dans les directions des liaisons Métal – Ligand et par suite conduiront à des liaisons de type  $\sigma$ .

3 de ces O.A. :  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  sont au contraire orientées pour l'établissement de liaisons  $\pi$  ou bien ne forment pas de liaisons.



Chacun des 6 ligands doit disposer d'une orbitale de type  $\sigma$ . Ces 6 O.A. individuelles sont alors combinées linéairement pour obtenir 6 O.A. hybrides.

Par recouvrement des ces 6 O.A hybrides avec les 6 O.A de M, on forme les 6 liaisons  $\sigma_{M-L}$ . On obtient ainsi les orbitales moléculaires liantes et antiliantes.

Si le ligand possède des orbitales  $\pi$ , on les combine linéairement pour obtenir des orbitales hybrides pouvant se recouvrir avec les O.A.  $\pi$  de M. De même, on obtient des O.M. liantes et antiliantes de type  $\pi$ .

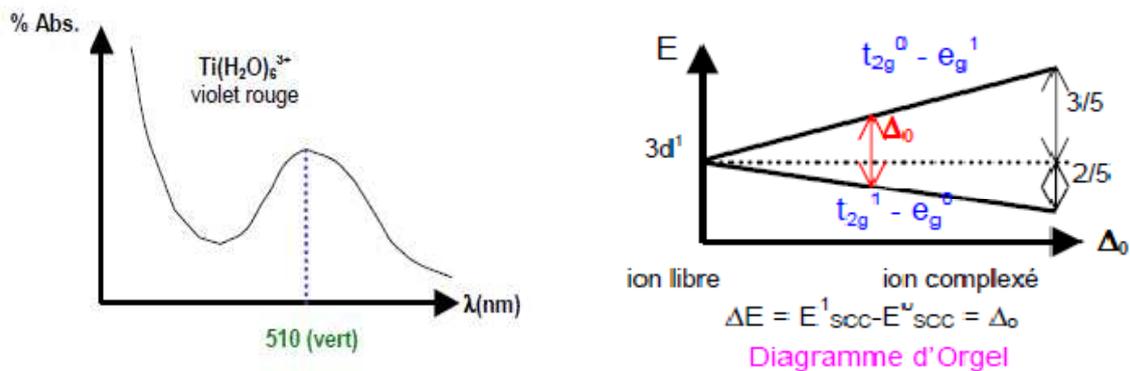
## **9- Spectre d'absorption électronique : Couleur des complexes :**

De façon pratique, on mesure la valeur de dédoublement du champ cristallin, d'un complexe donné en enregistrant son spectre d'absorption dans les régions du visible, de l'ultraviolet et du proche infrarouge du spectre électromagnétique. C'est la partie du spectre située dans la région du visible qui est responsable des couleurs magnifiques et variées telles que celles des ions hydratés des blocs d et f [28]. On explique la couleur des complexes des éléments de transition par des transitions électroniques soit :

- *Du type d-d* : au cours de laquelle un électron passe d'un niveau à un autre niveau d'énergie plus élevée pour une géométrie octaédrique. Elle est complémentaire de la lumière absorbée. indispensables. Ces transitions résultent de l'absorption d'un photon de la lumière visible [42] et la couleur observée correspond à la couleur la lumière complémentaire de la lumière absorbée.

- *Des bandes de transfert de charge* : qui nécessite la promotion d'un électron d'une orbitale du métal à une orbitale vide du ligand (Metal-Ligand Charge Transfer *MLCT*). L'inverse est aussi valable ; excitation d'un électron de l'orbitale du ligand à une orbitale du métal (Ligand-Metal Charge Transfer *LMCT*.)

les spectre de CT de tétra-halogéno-complexes du Co(II) sont étudiés en détail dans les cristaux [43-45] et en solution [44, 45] La dépendance des positions spectrales et intensité de bandes de CT sur le nombre de coordination du métal et sur la covalence des liaisons M-L, n'a pas été étudiée. Ce problème est d'une grande importance pour développer les matériaux [46-48], puisque les spectres CT peuvent être utilisés pour la protection contre les rayons solaires indispensables. Considérons comme exemple le spectre du complexe  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ . La transition d-d consiste au passage d'un électron du niveau  $t_{2g}^1 \cdot e_g^0$  au niveau  $t_{2g}^0 \cdot e_g^1$  et nécessite une énergie  $\Delta_o$ . Une seule bande d'absorption est alors attendue.



**Figure I.7 :** spectre d'absorption et diagramme d'Orgel de  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$

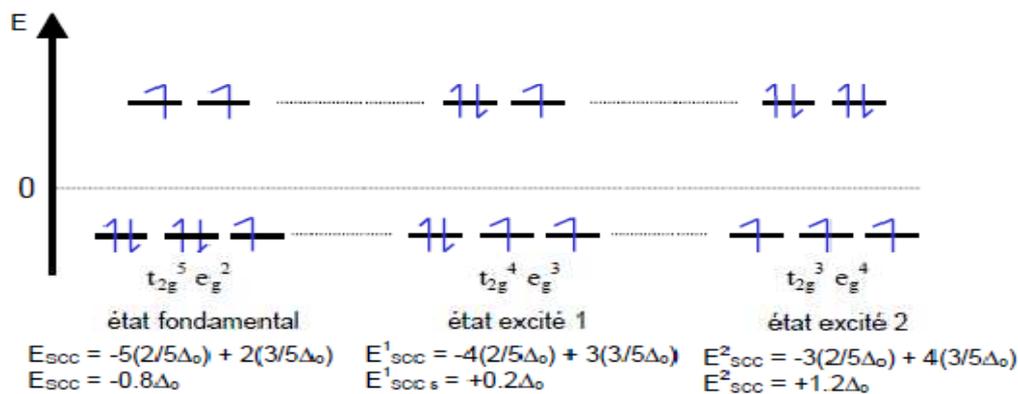
Effectivement, le spectre d'absorption de l'ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$  ne présente qu'une bande autour de 510nm (à droite de région visible du spectre); cela signifie que le bleu et le vert de la lumière visible sont absorbés, les autres couleurs de la même lumière (en particulier, le rouge et le violet) traversent la solution de cet ion et lui donnent la couleur que nous observons le *rouge-violet*.

Lorsqu'il y aura plusieurs électrons d dans les orbitales  $t_{2g}$  (et plus d'un électron manquant dans les orbitales  $e_g$ ) tels que  $\text{V}^{+3} : t_{2g}^2$ , la situation est plus compliquée en raison de l'existence d'effets de répulsion inter-électroniques. Après absorption du photon, l'ion  $\text{V}^{+3}$  excité aura configuration électronique  $t_{2g}^1 e_g^1$ , mais celle-ci peut présenter plusieurs paires d'orbitales. Si la configuration est réellement  $d_{xy}^1 (d_{x^2-y^2})^1$ , la répulsion entre les deux électrons d sera plus importante que si la configuration est effectivement  $d_{xy}^1 (d_{z^2})^1$ , et ainsi de suite. Plusieurs transitions entre les niveaux  $t_{2g}$  à  $e_g$  seront possibles, celle d'énergie la plus faible ( $\Delta_o$  le plus petit) correspondant à  $\lambda$  la plus grande. On verra donc autant de bandes d'absorption sur le spectre correspondant aux diverses combinaisons des orbitales impliquées. Fort heureusement, la bande d'absorption de plus basse énergie (celle la plus près du proche IR) que l'on observe dans un complexe octaédrique typique n'est pas concernée par cette complication, mais se situe à l'énergie  $\Delta_o$ .

### Cas de l'ion $\text{Co}^{2+} : d^7$ (spin élevé)

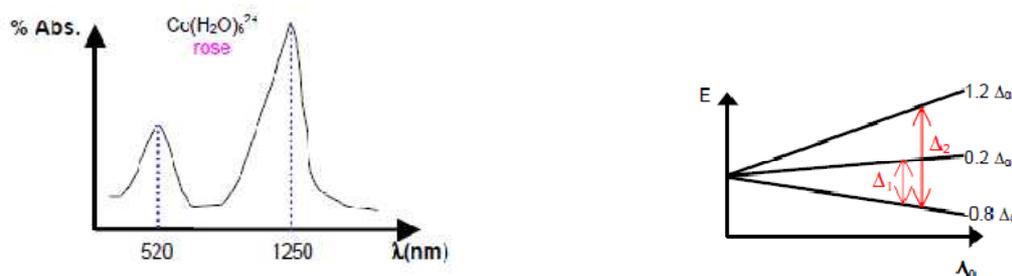
La prévision du nombre de bandes d'absorption se fait à l'aide du diagramme d'Orgel. Ce diagramme est construit après avoir déterminé les états excités possibles conduisant au même nombre d'électrons célibataires qu'à l'état fondamental ( $\Delta S=0$ ). On obtient ainsi 3 niveaux d'énergie (figure I.8) donc deux transitions d - d permises ce qui entraîne l'apparition de deux bandes d'absorption sur le spectre :  $\Delta_1 = \Delta_o$  pour la transition  $t_{2g}^5 e_g^2 \rightarrow t_{2g}^4 e_g^3$

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

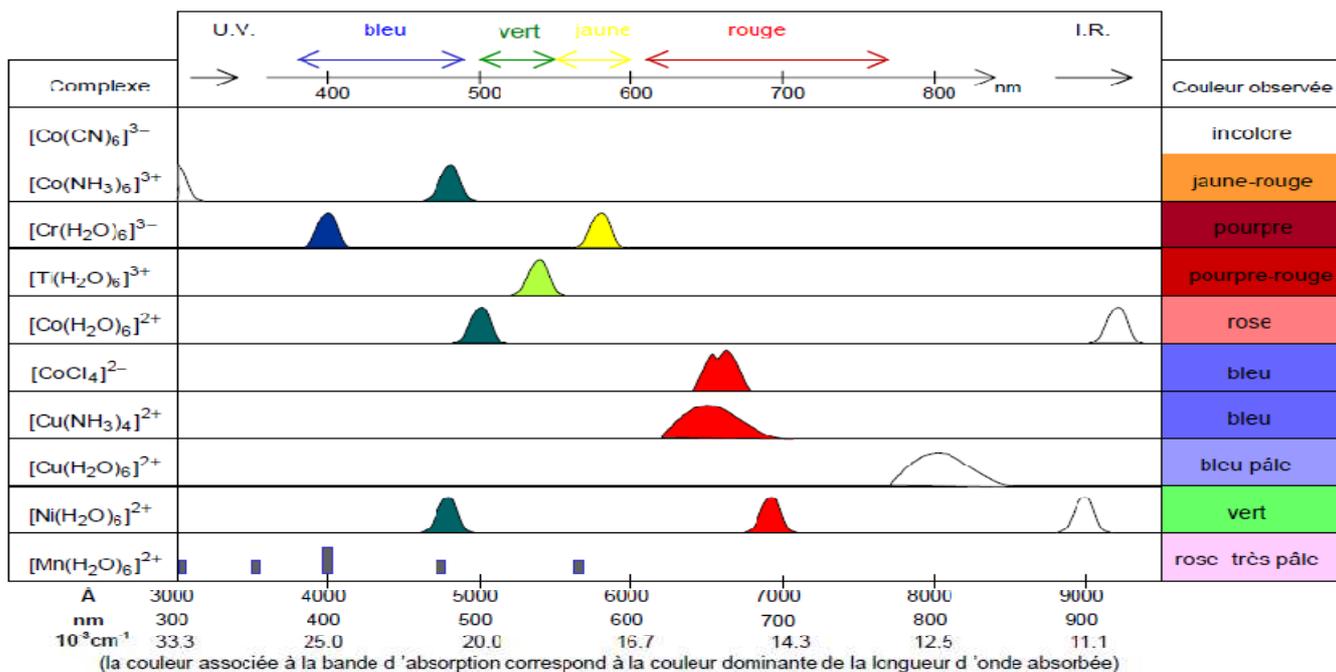


**Fig I.8 :** Diagramme d'énergie montrant les deux états d'excitation du  $\text{Co}^{+2}$ .

La valeur de  $\Delta_o$  correspond en général à l'énergie de la bande située à la longueur d'onde la plus élevée (ici  $\Delta_1 = \Delta_o = 8000 \text{ cm}^{-1}$ ). 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.

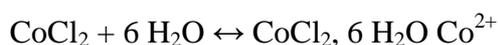


**Figure I.9 :** Spectre d'absorption et diagramme d'Orgel de  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$

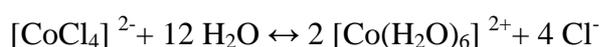


**Figure I.10 :** Relation entre les couleurs observées et les spectres d'absorption de quelques complexes d'éléments de transition

La figure I.10 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. 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.



Bleu  $\leftrightarrow$  rose



[4]  $\leftrightarrow$  [6]

## **10 -Moyens physiques d'étude des complexes :**

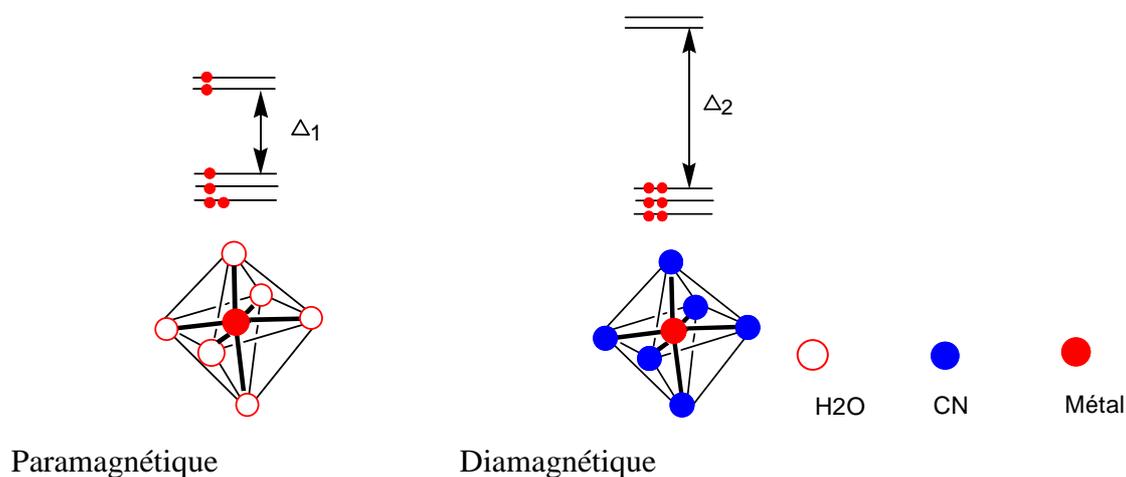
Les études structurales des complexes se compliquent par rapport aux composés organiques en raison de la plus grande variété des atomes et de la diversité des liaisons. En fait pour établir une structure d'un complexe cristallin, les rayons X constituent la méthode de choix, ce pendant pour l'étude d'un complexe en solution, les autres méthodes sont préférables.

Il a été vu dans l'examen de la structure des complexes, qu'à chaque structure (plan carré, tétraèdre, octaèdre), correspond un dédoublement des niveaux énergétiques des cinq orbitales d situées dans l'ion libre au même niveau. On a vu par ailleurs que les électrons, en présence de plusieurs niveaux ont tendance à occuper le plus possible avant d'être contraints à s'apparier, leurs spins étant alors antiparallèles.

Rappelons que les électrons pour s'apparier, ont besoin d'une certaine énergie  $\Delta E$ , si les deux niveaux sont séparés par une énergie inférieure à  $\Delta E$ , les deux électrons se placeront séparément, un sur chaque niveau. Si les deux niveaux sont séparés par une énergie supérieure à  $\Delta E$ , les deux électrons se placeront, appariés, sur le niveau inférieur. Ces règles ainsi que l'orientation des liaisons au sein du complexe régissent la répartition des électrons sur différents niveaux d'énergie et cette distribution électronique détermine des propriétés physiques telles le magnétisme et les transitions électroniques en optiques. Parmi les méthodes physiques, on considère particulièrement deux pour montrer comment elles permettent de remonter à la distribution électronique et à la structure spatiale d'un complexe.

### a) Mesure du paramagnétisme et spectroscopie R.P.E :

Dans la représentation quantique, le magnétisme est lié au mouvement des électrons. Mais, alors que le diamagnétisme est la conséquence du mouvement des électrons sur leur orbite et apparaît dans tous les composés, le paramagnétisme est lié au spin qui peut être assimilé un petit aimant qui peut s'orienter de deux façons différentes dans le champ magnétique (spin  $+1/2$  ou  $-1/2$ ). Deux électrons appariés sur un même niveau ont des spins qui se compensent mutuellement (antiparallèles) et ne donnent plus lieu au phénomène de paramagnétisme. Seuls les électrons non appariés, donneront naissance au paramagnétisme et, par la mesure de susceptibilité magnétique, il est possible en quelque sorte de doser le nombre des électrons célibataires par atome métallique. Ce résultat permettra de dire que le métal est dans un état de valence tel que le nombre des électrons sur la couche externe est impair, et si le nombre trouvé est supérieur à 1 d'envisager une distribution telle que certains électrons au lieu de s'apparier à deux par niveaux, occupent des niveaux d'énergie supérieure. Prenons l'exemple de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  (6 électrons 3d) entouré de six coordinats (figI.11). Dans le cas où l'eau intervient comme coordinaat,  $\Delta E$  est inférieur à l'énergie nécessaire pour appairer les électrons : ceux-ci occupent le plus de niveaux possibles. Dans le cas de l'ion  $\text{CN}^-$  (cyanure),  $\Delta E$  est supérieur à cette énergie et les électrons se placent en trois paires sur les niveaux inférieurs.



**Fig I.11 : influence des coordinations  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CN}^-$  sur la répartition des électrons et sur les propriétés magnétiques du complexe.**

On dit que l'ion cyanure a un « champ » plus fort que la molécule d'eau ; les coordinats se placent sur une échelle de force du champ créé qui est respectée dans de nombreux cas :  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{H}_2\text{O} < \text{amine} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$ .

Un autre exemple de magnétisme est fourni par des complexes de Ni(II) (8 électrons 3d). Pour ces complexes le diamagnétisme ne se rencontre que dans les complexes plan carré. Ici, l'absence de paramagnétisme montre sans équivoque que la structure est plan carré. Si ce complexe plan carré est en solution en présence d'un excès d'un autre ligand et que le paramagnétisme apparaît, on aura alors la preuve qu'il s'est formé un complexe octaédrique par addition supplémentaire de deux ligands en apex du carré. Ces exemples montrent que la structure du complexe permet non seulement de prévoir les propriétés magnétiques mais aussi que le magnétisme est un moyen d'accéder à la connaissance de la structure [24].

La résonance magnétique électronique (RME) repose sur le fait que les deux orientations du spin n'ont pas la même énergie (effet Zeeman) et le transfert d'une orientation à l'autre correspond à l'absorption d'une radiation électromagnétique de fréquence telle que la relation d'Einstein est vérifiée :  $h\nu = \Delta E$ ,  $\Delta E$  étant la fonction du champ magnétique et d'un facteur de structure appelé g. La RME est de fait une mesure spectroscopique qui renseigne par la forme et la position des raies d'absorption sur la structure électronique du métal dans le complexe (facteur g) et aussi sur la structure chimique du complexe lui-même (variation du champ local due à la présence de ligands).

### **b) Transitions électromagnétiques. Spectre ultraviolet et visible :**

Il existe des états temporairement plus riches en énergie, dits excités, dans lesquels un ou plusieurs électrons passent à des niveaux supérieurs. Ces transitions sont provoquées par l'apport d'énergie, par exemple d'un rayonnement lumineux dont la fréquence vérifie l'égalité :  $h\nu = \Delta E$ . Les énergies mises en jeu sont dans l'ordre de quelques électronvolts correspondant à des fréquences situées dans l'ultraviolet et le visible. La couleur est donc une première indication de structure : les ions  $Zn^{+2}$  et  $Cd^{2+}$  avec 10 électrons externes (couche d) qui placés sur 5 niveaux, remplissent toutes les places, aucune transition, pas d'absorption et donc pas de couleur [24]. La solution aqueuse de  $Cu^{+2}$  est bleue pâle alors que la solution ammoniacale est bleue violette intense. Ces différences s'expliquent par la force des ligands entourant le Cu. Le spectre d'absorption UV visible fournit ainsi les énergies de transition et permet de retrouver la distribution électronique du métal et donc sa structure.

### **c) Autres méthodes physiques :**

Les autres méthodes physiques utilisées en chimie mais qui ne s'adressent pas directement à la liaison de coordination, sont néanmoins très utiles dans les études de structures.

### **1. Diffraction des rayons X :**

C'est la seule méthode qui, dans ses applications les plus élaborées, donne la « photographie » d'un complexe. Elle est donc d'un intérêt primordial mais elle exige l'obtention d'un monocristal d'une certaine dimension (0,2x3mm), obtention possible uniquement avec les espèces absolument pures et stables. D'autre part, la structure d'un complexe sous forme de cristal, est souvent éloignée de celle qu'il a en solution.

### **2. Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge :**

Le rayonnement infrarouge d'énergie faible s'adresse plus particulièrement aux liaisons interatomiques. Il permet, par l'étude des vibrations, d'élongation, de déformation et de torsion des diverses liaisons, d'établir la structure de ces substances. Dans le cas des complexes de coordination, outre l'étude du coordinaat fixé et des modifications qu'il subit sous l'influence du métal, la spectroscopie infrarouge peut, par l'étude des liaisons du métal-coordinaat, apporter de nombreux éléments pour la détermination des structures. Ces liaisons de coordinations sont, en général, assez longues ou bien interviennent entre deux atomes lourds ; de ce fait, les bandes d'absorption se trouvent souvent dans l'infrarouge lointain, domaine des très faibles énergies.

### **3. Résonance magnétique nucléaire (RMN) :**

Comme l'infrarouge, cette mesure s'adresse particulièrement à la structure du coordinaat fixé. La RMN permet, en effet, en mesurant les états d'énergie des noyaux d'hydrogène (protons), de caractériser ce dernier et d'obtenir des informations précises sur la position et l'arrangement des atomes d'hydrogène dans la molécule. A noter que la méthode peut également s'appliquer aux noyaux du fluor, de phosphate et de carbone 13[23].

### **4. Spectrométrie de masse :**

La spectrométrie de masse permet dans le cas des complexes de coordination, d'atteindre la masse moléculaire du complexe par analyse des fragments et de préciser sa structure. La spectroscopie de masse a montré qu'il existait une liaison directe Pd- Pd par mise en évidence de fragments contenant deux atomes de Pd, même si ceux-ci avaient déjà perdu un atome de chlore et une partie des coordinaats L [23].

### **5. Spectrophotométrie :**

La lumière visible est constituée de radiations électromagnétiques auxquelles l'œil humain est sensible. Ces ondes sont perçues comme étant colorées, tandis que la superposition

de différentes longueurs d'ondes couvrant tout le domaine du spectre visible constitue une lumière blanche. En infrarouge (IR), les longueurs d'onde sont exprimées en micromètre ( $\mu\text{m}$ ) appelé aussi micron.  $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$ . Mais pour avoir une grandeur proportionnelle à la fréquence et donc également proportionnelle à l'énergie on utilise souvent le nombre d'onde (toujours exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ). En UV/visible (UV), on utilise essentiellement le nanomètre (nm).  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'**absorbance** ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert. La densité optique des solutions est déterminée par un **spectrophotomètre** préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier.

L'absorption de lumière correspond à une transition électronique, phénomène au cours duquel de l'énergie supplémentaire est communiquée à un électron de valence qui passe dans une orbitale de plus haute énergie.

L'absorption d'un photon correspondant au domaine de longueur d'onde de l'ultraviolet et du visible, provoque une augmentation de l'énergie de la molécule de l'ordre de  $400000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , conduisant à un changement de l'état électronique, vibrationnel et rotationnel de la molécule :

$$h\nu = (\Delta E)_{\text{électronique}} + (\Delta E)_{\text{vibrationnel}} + (\Delta E)_{\text{rotationnel}}$$

Lorsque la lumière arrive sur un milieu homogène, une partie de cette lumière incidente est réfléchiée, une partie est absorbée par le milieu et le reste est transmis.

L'intensité est un mot qui désigne diverses grandeurs qui n'ont pas la même dimension. En photométrie, l'intensité est un flux d'énergie par unité d'angle solide délivré par une source ponctuelle. Or dans la pratique, une source n'est jamais ponctuelle mais rayonne. L'angle solide est considéré identique pour la référence et la mesure, on assimile le flux lumineux à l'intensité [27].

Si  $I_o$  est l'intensité de la lumière incidente,

$I_r$  celle de la lumière réfléchiée,

$I_a$  celle de la lumière absorbée,

$I_t$  celle de la lumière transmise, on peut écrire la relation suivante:  $I_o = I_r + I_a + I_t$

Un soluté coloré ou chromophore absorbe la lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm). On parle de spectrophotocolorimétrie ou plus simplement de colorimétrie. Certaines solutions absorbent dans l'ultraviolet (longueurs d'onde inférieures à 380 nm), on parle alors de spectrophotométrie UV. Les infrarouges ne sont pas utilisés en spectrophotométrie car ils dépendent surtout de la température de la solution et non de sa concentration, ils sont plutôt couverts par la spectroscopie en infrarouge. La spectrophotométrie est plus spécifique que la **spectroscopie** qui couvre d'autres longueurs d'ondes du spectre électromagnétique [49].

### **Loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon c l$**

- $l$  = longueur de la cuve (1 cm en général, avec une précision de 1 %)
- $c$  = concentration de la solution
- $\epsilon$  = absorbance linéique décimale ou coefficient d'extinction spécifique qui dépend de la longueur d'onde.  $\epsilon$  varie également en fonction des forces intermoléculaires et donc du solvant utilisé.

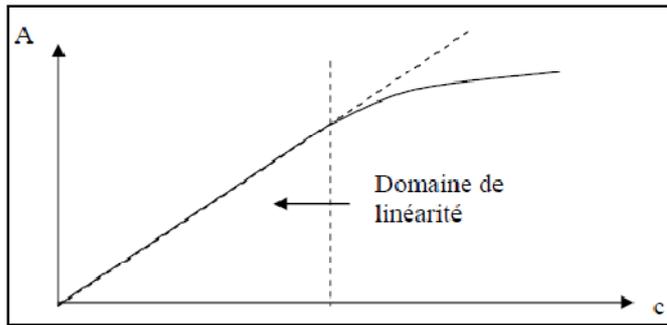
### **Conditions de validité de la loi de Beer-Lambert**

En général, cette loi est valable dans un large domaine de concentration si la structure de l'ion, de la molécule ou du composé formé n'est pas modifiée par une variation de concentration. Les écarts à la loi de Beer - Lambert résultent soit de l'ionisation, soit de la dissociation, soit de l'association de solutés puisque la nature de l'espèce présente varie en fonction de la concentration. On observe également des écarts à la loi de Beer - Lambert lorsque le soluté forme des complexes, la composition de ces derniers dépendant de la concentration, ou lorsqu'il s'agit de solutions fluorescentes ou de suspensions [49]

- La lumière utilisée est *monochromatique*:

Il faut travailler en lumière monochromatique car  $\epsilon$  est fonction de la nature du corps absorbant, de la température et de la longueur d'onde.

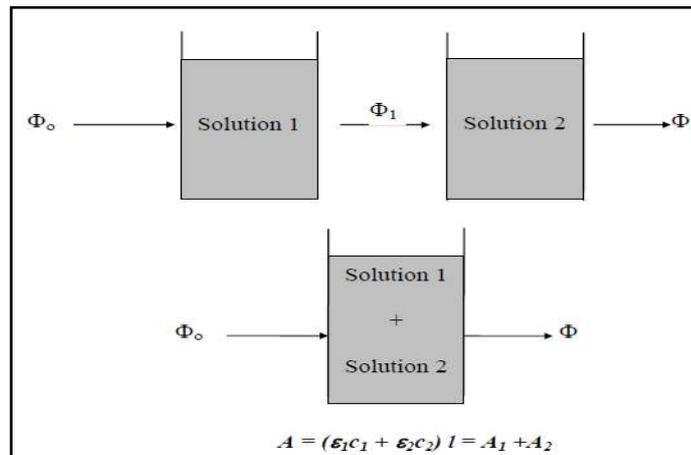
- La loi de Beer Lambert est appliquée pour les absorbances  $< 2,7$  et elle peut être tolérée même pour une absorbance de  $A = 3$



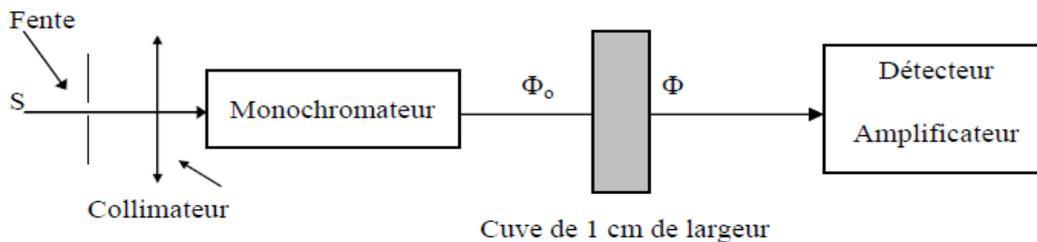
**Figure I.12 :** Domaine d'application de la loi de Beer Lambert [27].

- La solution n'est pas fluorescente: pas de réémission de lumière dans toutes les directions
- La solution n'est pas trop concentrée en sels incolores
- La dilution n'entraîne pas un déplacement de l'équilibre chimique.
- La solution doit être limpide (pas de précipité ou de trouble qui entraîneraient une diffusion de la lumière).

**Additivité des absorbances :** Si 2 solutions absorbent à la même longueur d'onde, l'absorbance du mélange est égale à la somme de leurs absorbances :  $A = A_1 + A_2$



**Figure I.13 :** Additivité des absorbances [115].



S : source lumineuse à spectre continu

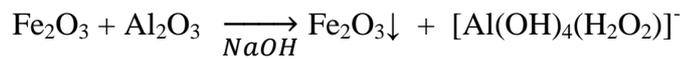
**Figure I.14 :** Principe du spectrophotomètre [49].

## 11 - Applications des complexes :

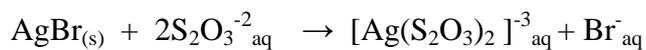
Les complexes métalliques ont une importance capitale en chimie et interviennent dans beaucoup de domaines d'avant-garde :

- **En métallurgie:** La précipitation d'une espèce et maintien de l'autre en solution.

Exemple de la séparation Fer/Aluminium dans le traitement des bauxites:

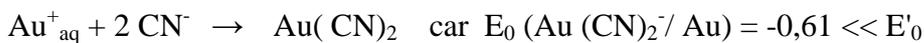


- **En photographie:** l'excès d'halogénures d'argent (non exposés et non révélés) est éliminé par complexation (complexe soluble) c'est la fixation :



- **En chimie des solutions:** Les complexes en chimie des solutions ont des utilités multiples: Solubiliser un métal contenu dans un minerai ; Caractériser la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré.

- **Récupération des métaux nobles :** En présence d'air, les métaux nobles Ag, Au, sont oxydés et complexés par les ions cyanures :



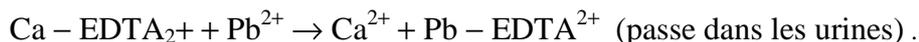
- **Pigments de coloration :** Le ferrocyanure ferrique de potassium ( $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ , bleu de Prusse) est utilisé comme pigment.

- **Bains de galvanoplastie:** Les métaux à déposer de manière électrochimique sont d'abord maintenus en solution concentrée sous forme de complexes :  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^-$ .

- **En médecine :** Chimie anti-tumorale (cancer) : Utilisation du complexe Cis-[PtII(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (le Trans est inactif). Son activité est liée à un échange possible des ligands Cl<sup>-</sup> (labiles) avec des atomes d'azote de l'ADN responsable de la reproduction cellulaire.

Des complexes de platine sont utilisés dans le traitement de certains cancers (cisplatine, carboplatine, oxaliplatine...).

La capacité complexante de l'EDTA est mise à profit dans le traitement d'intoxication par des métaux, le plomb en particulier. *saturnisme* - (peintures, eau):



Des complexes de gadolinium sont utilisés comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM).

- **Les composés naturels :** L'hème combiné à la globine et l'eau forme un complexe octaédrique du fer (hémoglobine) qui est un constituant essentiel du sang (échanges O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) :  
 $\text{hemoglobine} - \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{hemoglobine} - \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . L'eau et l'oxygène peuvent être

remplacés par  $\text{CN}^-$  et  $\text{CO}$  formant des complexes plus stables (rapidement mortels). La chlorophylle est un complexe du magnésium.

- **Chimie analytique** : Formation de complexe coloré (on suit la variation de densité optique à la longueur d'onde d'absorption)  $\text{Fe}^{3+} \text{SCN}^- \rightarrow \text{FeSCN}^+$  Rouge , visible si  $c > 10^{-5.5}$ .

**Les complexes métalliques en catalyse** : Dans la catalyse par complexes, le but est le produit de la transformation sélective d'un ou de plusieurs coordinats. Ce but ne peut être atteint que dans la mesure où les réactifs sont susceptibles d'être activés et de réagir dans la sphère de coordination d'un métal. En effet, la coordination à un centre métallique abaisse l'énergie d'activation de réaction par formation d'un ou plusieurs complexes intermédiaires et influe sur la sélectivité de la réaction [23,27].

**CHAPITRE II :**

**ETUDE EXPERIMENTALE**

## 1) Généralités :

Comme nous l'avons décrit auparavant, un complexe est un édifice dans lequel un centre coordinateur est entouré de ligands, nous expliquerons plus en détail ces termes utilisés très couramment dans le domaine de la chimie de coordination.

Nous présenterons le centre de coordination, le ligand, ainsi que le solvant utilisé dans notre étude.

### 1-1) Le centre coordinateur :

Le métal que nous avons utilisé est le cobalt. Le cobalt est un métal dur, friable et de couleur bleu blanche. Il est également ferromagnétique.

Le tableau (II.1) regroupe quelques unes de ses propriétés physico-chimiques. Le Cobalt est un élément trace important dans l'alimentation animale, il est exigé pour la synthèse de la vitamine B<sub>12</sub> [50].

**Tableau (II.1) :** propriétés physico-chimiques du cobalt [51]

Symbole	Numéro atomique	Configuration électronique	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Densité
Co	27	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	58,9332	1495	2870	8,9

Le métal est utilisé sous forme cationique d'ion cobalteux Co<sup>+2</sup>. Pour cela nous avons utilisé un sel, le chlorure de cobalt hexa-hydraté (CoCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O). Ce sel se présente sous la forme de cristaux rouges. Il est soluble dans l'eau. Ces propriétés sont répertoriées dans le tableau (II.2).



*Cristaux de (CoCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O).*

**Tableau (II.2) :** propriétés physico-chimiques du chlorure de cobalt hexahydraté [51]

Formule brute	CoCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O
Masse molaire ( g.mol <sup>-1</sup> )	237,93
Système cristallin	Monoclinique
Masse volumique (g. cm <sup>-3</sup> )	1,924
Température de fusion (°C)	86
Température d'ébullition (°C)	110(-6H <sub>2</sub> O)
Solubilité	Eau froide (°C) : 76,7g/100cm <sup>3</sup> Eau chaude (100°C) : 190,7g/100cm <sup>3</sup> Ether : 0,29g/100cm <sup>3</sup> Alcool : très soluble Acétone : soluble

### 1-2) Le ligand :

Un ligand est une molécule neutre ou anion qui possède au moins un doublet d'électron non liant. C'est donc une base de Lewis.

Le ligand peut alors partager un ou plusieurs doublets non-liants avec le centre coordinateur.

#### a) Ion Chlorure :

Nous avons utilisé le Cl<sup>-</sup> sous la forme de LiCl en tant que ligand. Le chlorure Cl<sup>-</sup> n'existe pas à l'état libre dans la nature. Son pouvoir oxydant est dû à sa grande électronégativité, donc à la facilité avec laquelle il capte un électron pour former un anion stable, de degré d'oxydation -1, ayant la configuration électronique d'un gaz rare :



*Cristaux de Chlorure de lithium ( LiCl ).*

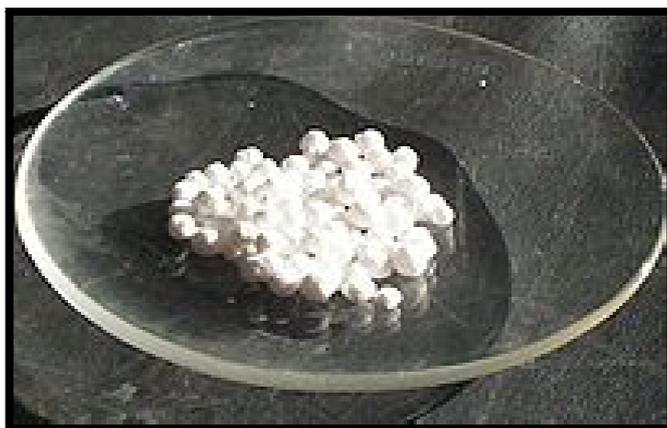
**Tableau (II.3) :** les propriétés physico-chimiques du chlorure de lithium [52,53].

Formule brute	LiCl
Masse molaire (g/mol)	42,39
Densité	2,08
Température de fusion (°C)	605

b) **Ion Bromure :**

Nous avons utilisé le  $\text{Br}^-$  sous forme de KBr.

Le Bromure de potassium est un Solide cristallin, incolore et inodore. Ce produit est ininflammable et Hygroscopique. Les propriétés physico-chimiques de ce produit sont données dans le tableau (II.4).



*Cristaux de Bromure de potassium KBr.*

**Tableau(II.4) :** Les propriétés physico-chimiques de bromure de potassium [51,53].

Formule brute	KBr
Masse molaire	119,002 g/mol
Température de fusion	734°C
Température d'ébullition	1435°C
Densité	2,74
Solubilité	Eau : 81,7 g/L (25°C) Éthanol : insoluble

### **1-3) Le solvant :**

A fin d'étudier l'effet de solvant sur la complexation du cobalt(II), Nous avons étudié la complexation de chlorure de cobalt dans plusieurs milieux :

#### **i. Dans l'eau :**

L'eau joue un rôle très important dans le monde vivant. Ainsi, cette étude nous montrera si le chlorure en milieu aqueux est capable de transporter le cobalt comme il peut le faire avec d'autres métaux, exemple, le cuivre [17]. Le tableau( II.5 ) montre les propriétés physico-chimiques de l'eau.

**Tableau( II.5 ):** propriétés physico-chimiques de l'eau [54]

Masse molaire (g/mol)	18,015
Température de fusion (°C)	0
Température d'ébullition (°C)	100
Densité	1
Indice de réfraction	Solide : 1,309-1,313
Moment dipolaire (D)	1,87
Constante diélectrique	78,55
Nombre donneur, ND (SbCl <sub>5</sub> )*	18

Nous avons remarqué que le LiCl est très soluble dans l'eau.

#### **ii. Dans l'acétone :**

La solubilité du (CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) et du LiCl est extrêmement faible dans l'acétone, ce qui empêche l'étude de la complexation dans ce milieu.

#### **iii. Dans le méthanol :**

Le méthanol, également connu sous le nom d'alcool méthylique, de carbinol, d'alcool de bois, de naphte de bois ou d'esprit de bois est un composé chimique de formule: CH<sub>3</sub>OH (souvent abrégé en MeOH). C'est le plus simple des alcools, et il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur

caractéristique un peu écœurante. A température ambiante, c'est un liquide polaire utilisé comme antigél pour liquide de refroidissement, comme solvant, comme carburant (en aéromodélisme) et comme dénaturant de l'alcool éthylique dont il est indissociable par distillation. Il est également utilisé pour la production de biodiesel par réaction de transestérification [27].

Le méthanol est un solvant couramment utilisé en laboratoire. Il est particulièrement utile pour la Chromatographie en phase liquide à haute performance et la spectroscopie UV en raison de sa faible absorption jusqu'à une longueur d'onde très courte (210 nm) [27]. Les propriétés physico-chimiques sont représentées dans le tableau ci-dessous.

**Le tableau( II.6 ) : propriétés physico-chimiques du méthanol [51,53].**

Formule brute	CH <sub>4</sub> O
Masse molaire	32,0419 g/l
Moment dipolaire	1,70 ± 0,02 D
Diamètre moléculaire	0,408 nm
T° fusion	-98 °C
T° ébullition	65 °C
Solubilité	dans l'eau : miscible
Masse volumique	0,79 kg.l <sup>-1</sup>
Viscosité dynamique	0,5513 mPa.s à 25 °C (liquide)
Conductivité électrique	5.10 <sup>-9</sup> Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> à 25 °C
1 <sup>re</sup> énergie d'ionisation	10,85 ± 0,01 eV (gaz)
Densité théorique	1,061

## **2) Préparation des solutions :**

Les solutions mères sont préparées par pesée en utilisant une balance la plus précise possible. Ces solutions pourront ainsi être diluées et ajustées à la concentration désirée dans le mélange.

### **2-1) Solution de cobalt :**

Nous désirions obtenir une solution de cobalt de concentration égale à 0,1 mol/l. Pour cela, nous avons utilisé une masse 1.1895g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que nous l'avons introduite dans une fiole jaugée de 50 ml. Nous avons en suite ajusté avec le solvant. On a constaté que la solution est de couleur rose.



*Solution de  $\text{Co}^{+2}$  dans le solvant*

### **2-2) Solution de chlorure de lithium(LiCl) :**

Une masse de 1.6956 g de LiCl a été dissoute dans une fiole de 20 ml dans le solvant. Nous avons obtenu alors une solution en chlorure de lithium de concentration de 2 M qui nous a permis d'étudier le mélange le plus concentré en chlorure de l'ordre de 1 M. La solution est incolore.

#### ***Remarque :***

La dissolution de LiCl dans le solvant a entraîné un dégagement important de chaleur.

### **2-3) Solution de bromure de potassium ( KBr ) :**

La solution mère est préparée en faisant dissoudre 0,1190 g de KBr dans 10 ml de méthanol ayant une concentration égale à 0,1 M, à partir de laquelle on a préparé d'autres concentrations. Cette solution est incolore.

***Remarque :***

Pendant la dissolution de KBr dans le solvant on a remarqué un dégagement de chaleur mais plus faible qu'avec LiCl. Ainsi la solubilité de KBr est plus faible que celle de LiCl dans le méthanol.

**3) Matériels :**

Dans ce travail, nous avons utilisé une balance analytique ; des fioles jaugées de 50 ml, 20 ml et 10 ml, des pipettes pour les prélèvements et un spectrophotomètre.

Les mesures dans la région de l'UV-Vis, sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (200 - 800 nm) Perkin Elmer Lambda 800, lié à un micro-ordinateur Dell. Optilex GX 110. Alors que les absorptions dans la région du proche infrarouge (PIR) sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Jasco V-570 (200 -2000 nm) Ubest, lié à un ordinateur et une imprimante.

Les cellules utilisées sont en quartz d'une longueur  $l = 1$  cm.

**Spectrophotomètre lambda 800**



## *Spectrophotomètre Jasco*



### 4) *Essais préliminaires* :

Toutes les manipulations ont été effectuées à température de 25°C.

Pour choisir le solvant dans lequel nous avons travaillé, nous avons d'abord étudié la solubilité dans différents solvants, citons :

- L'ethyle acétate : le sel de cobalt et LiCl sont insolubles.
- Le dichloroéthane : le LiCl est insoluble.
- L'acétone : le LiCl est insoluble.
- L'acide acétique : Cl est très faiblement soluble voire insoluble.

Afin d'établir les conditions expérimentales, nous avons effectué plusieurs essais préliminaires.

#### *1- Dans l'eau :*

a) Nous avons effectué les mesures des solutions aqueuses du cobalt pour les trois concentrations :  $10^{-1}$  M,  $10^{-2}$  M et  $10^{-3}$  M dans le Vis. Les spectres correspondants sont représentés dans la figure (II.1), page (73).

b) Nous avons effectué les mesures des solutions aqueuses de Chlorures pour les deux concentrations : 1 M et 2 M dans le Vis. Les spectres correspondants sont représentés dans la figure (II.2) page (73).

c) Nous avons mesuré les absorptions des trois mélanges de concentration en chlorure :  $[Cl^-] = 1 \text{ M}$  et en cobalt (II) :  $[Co^{+2}] = 10^{-2} \text{ M}$  ;  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  et  $10^{-1} \text{ M}$  dans le Vis. Les spectres correspondants sont représentés dans la figure (II.3) page (74).

Ces premiers mélanges ont pour but de montrer ou pas l'existence d'un complexe par un pic ou le déplacement d'une bande d'absorption du ligand ou du métal.

Nous n'avons remarqué aucun changement de couleur lors de la préparation de ces mélanges.

## **2- Dans le méthanol :**

a) Les absorptions du cobalt(II) de concentrations:  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ;  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  ;  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  et  $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  sont mesurées dans l'UV, le Vis et le PIR. Les spectres sont représentés dans les figure (II.4), figure (II.5) et figure (II.6) respectivement page (74) et page (75).

b) Nous avons mesuré l'absorption de trois mélanges dans le PIR dont les concentrations sont les suivantes :

$$[Co^{+2}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad ; \quad [Cl^-] = 0,2 \text{ M.}$$

$$[Co^{+2}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad ; \quad [Cl^-] = 1,8 \text{ M.}$$

$$[Co^{+2}] = 4 \cdot 10^{-1} \text{ M} \quad ; \quad [Cl^-] = 0,4 \text{ M.}$$

Les spectres de ces mélanges sont représentés dans la figure (II.7) page (76).

Ces essais préliminaires nous ont permis de déterminer les conditions expérimentales avec lesquelles nous avons travaillé.

- Le domaine d'étude spectrale : UV (200 - 400 nm)

Visible (400 - 800 nm )

PIR (800 - 1600 nm).

- La concentration finale en cobalt dans les mélanges est de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  dans l'UV, de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  dans le Vis et de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  dans le PIR.

- La concentration finale en ligand ( $Cl^-$ ) dans les mélanges varie de 0,01 à 1 mol/L dans l'UV, de 0,1 à 1 mol/L dans le Vis et de  $5 \cdot 10^{-2}$  à 1,8 mol/L dans le PIR.

c) En ce qui concerne le bromure  $\text{Br}^-$ , les essais préliminaires des solutions méthanoliques ont été réalisées pour des concentrations égales à 0,025 M et 0,05 M respectivement. Les spectres correspondants sont représentés dans la figure (II.8) page (76) pour l'UV. Pour le Vis les deux solutions n'ont pas donné d'absorption.

d) Nous avons mesuré l'absorption de quatre mélanges dans l'UV et le Vis. Les spectres correspondants sont représentés dans la figure (II.9) et (II.10) page(77).

Les concentrations sont les suivantes :

- $[\text{Br}^-] = 0,0125 \text{ M}$  et  $[\text{Co}^{+2}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .
- $[\text{Br}^-] = 0,025 \text{ M}$  et  $[\text{Co}^{+2}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .
- $[\text{Br}^-] = 0,005 \text{ M}$  et  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-2} \text{ M}$ .
- $[\text{Br}^-] = 0,0375 \text{ M}$  et  $[\text{Co}^{+2}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

## 5) Etude cinétique :

La réaction de complexation étant une réaction de substitution des molécules de solvant par celles de ligand. Il est important de savoir comment évolue cette réaction dans le temps.

Pour cela, nous avons fait quelques essais, pour lesquels plusieurs spectres sont pris pendant 24 heures ou au moins 24 heures suivant leurs stabilités. Nous avons pris les spectres au début toutes les 15min, ensuite toutes les 30 min, ensuite chaque heure. L'intervalle de temps varie de la manière suivante :

0min ; 15min ; 30min ; 45min ; 60min ; 90min ; 120min ; 150min ; 180min ; 4h ; 5h ; 6h ; 7h ; 8h ; 24h.

### 1- Le cobalt :

#### a) Dans l'eau :

Pour suivre la cinétique du  $\text{Co}^{+2}$ , nous avons choisi une solution de concentration égale à  $10^{-1} \text{ mol/L}$  dans l'eau. Nous avons aussi choisi l'eau comme référence. Les spectres correspondants sont représentés dans la figure (II.11) page (81).

b) Dans le méthanol :

Pour suivre la cinétique du  $\text{Co}^{+2}$  nous avons choisi une solution de concentration assez importante égale à  $10^{-1}$  mol/L dans le méthanol. Nous avons aussi choisi le méthanol comme référence. Les spectres correspondants sont représentés dans la figure (II.12) page (81).

2- Les chlorures :

a) Dans l'eau :

Pour suivre la cinétique des solutions aqueuses de  $\text{Cl}^-$ , nous avons choisi une solution de concentration égale à 2 mol/L. L'eau est aussi utilisée comme référence. Les spectres correspondants sont représentés dans la figure (II.13) page (82).

b) Dans le méthanol :

Pour suivre la cinétique des solutions méthanoliques de  $\text{Cl}^-$  nous avons choisi une solution de concentration égale à 1 mol/L. Le MeOH est aussi utilisé comme référence. Les spectres correspondants sont représentés dans la figure (II.14) page (83).

3- Le mélange le plus concentré :

Pour suivre la cinétique des complexes formés dans le mélange nous avons choisi un mélange contenant une concentration de  $2 \cdot 10^{-2}$  M en cobalt et 0,5 M en chlorure. Nous avons pris comme référence le méthanol et les spectres enregistrés sont représentés dans la figure(II.15) page(84).

Nous avons remarqué un changement de couleur du rose vers du bleu.



*Solution de  $\text{Co}^{+2} + \text{Cl}$  dans le solvant*

### **6) Les séries finales :**

Nous avons effectué plusieurs séries de mesures spectrophotométriques sur les entités du cobalt(II) et des chlorocomplexes de cobalt(II) dans les différents domaines d'absorption :

UV	$200 \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$	$0,01 \text{ M} \leq [\text{Cl}^-] \leq 1 \text{ M}$ ;
Vis	$400 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$	$0,1 \text{ M} \leq [\text{Cl}^-] \leq 1 \text{ M}$ ;
PIR	$800 \leq \lambda \leq 1600 \text{ nm}$	$0,05 \text{ M} \leq [\text{Cl}^-] \leq 1,8 \text{ M}$ ;

Parmi toutes ces séries, nous avons choisi celle qui présente au mieux l'évolution des absorbances dans les spectres enregistrés.

#### 1- Dans l'eau :

Nous avons mesuré l'absorption de plusieurs mélanges. Les concentrations du cobalt et de chlorure  $\text{Cl}^-$  sont regroupées dans le tableau (II.6). Nous avons utilisé premièrement l'eau comme référence. Les spectres correspondants sont représentés dans la figure (II.19) page(94).

Nous avons refait les mesures des absorbances de ces mélanges en utilisant comme référence, une solution aqueuse de  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-2} \text{ M}$  et  $10^{-1} \text{ M}$ . Les spectres correspondants sont représentés dans la figure (II.19.a) et figure (II.19.b) page (95).

**Tableau II.7 :** préparation des premiers mélanges dans le milieu aqueux.

Concentration en $\text{Cl}^-$ dans les mélanges (mol/l)	Concentration des solutions mères en $\text{Cl}^-$ à prélever (mole/l)	Volume de la solution mère de $\text{Cl}^-$ à prélever (ml)	Concentration en $\text{Co}^{+2}$ dans les mélanges (mol/l)	Concentration des solutions mères de $\text{Co}^{+2}$ à prélever (mole/l)	Volume de la solution mère de $\text{Co}^{+2}$ à prélever (ml)
1M	2 M	5 ml	$10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	1 ml
$10^{-2}$ M	0,02 M	5 ml	$10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	1 ml
$5 \cdot 10^{-1}$ M	1 M	5 ml	$5 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	5 ml
0 M	–	–	$5 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-2}$ M	5 ml
1 M	2 M	5 ml	$5 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	5 ml
$10^{-2}$ M	0,02M	5 ml	$10^{-1}$ M	1M	1 ml
0 M	–	–	$10^{-1}$ M	1M	1 ml
1 M	2M	2 ml	$10^{-1}$ M	1M	1 ml

2- Dans le méthanol :

a. Dans l'UV

Nous avons préparé les mélanges dans des fioles de 10 ml avec une concentration de métal  $[\text{Co}^{+2}] = 2 \cdot 10^{-3}$  M. On a fait varier la concentration de  $\text{Cl}^-$  de 0,01 M à 1 M.

Il y a apparition de la couleur bleue qui s'intensifie avec l'augmentation de la concentration des ions chlorures. Le tableau (II.7) présente la préparation des solutions en différentes concentrations.

Nous avons effectué les mesures spectrophotométriques en utilisant comme référence le méthanol seul en premier lieu, en suite le méthanol avec le cobalt d'une

concentration de  $2 \cdot 10^{-3}$  M. les spectres correspondants sont représentés respectivement dans la figure (II.20) page(102) et figure (II.21) page (103).



*Mélanges des solutions méthanoliques de  $\text{Co}^{+2}$  et de  $\text{Cl}^-$  avec différentes proportions.*

On remarque le changement de couleur progressif du rose vers le bleu, sachant que la concentration de  $\text{Cl}^-$  dans les fioles croit de droite à gauche sur la figure ci-dessus.

b. Dans le Vis :

Nous avons préparé les mélanges dans des fioles de 10 ml avec une concentration en métal  $[\text{Co}^{+2}] = 2 \cdot 10^{-2}$  M. Nous avons fait varier la concentration de  $\text{Cl}^-$  de 0,1 M à 1 M. Le tableau (II.8) présente la préparation des solutions en différentes concentrations.

De la même manière, nous avons effectué les mesures en utilisant comme référence en premier lieu le méthanol seul, en suite la solution de méthanol avec le cobalt d'une concentration de  $2 \cdot 10^{-2}$  M. les spectres correspondants sont représentés dans la figure (II.22) et figure (II.23) respectivement, page (104) et page (105).

**Tableau II.8 :** concentrations de  $\text{Co}^{+2}$  et de  $\text{Cl}^-$  dans la série des mélanges effectués pour les mesures dans la région de l'UV.

[Cl <sup>-</sup> ] dans les mélanges (mol/l)	Concentration des solutions mères en Cl <sup>-</sup> à prélever (mole/l)	Volume de la solution mère de Cl <sup>-</sup> à prélever (ml)	[Co <sup>+2</sup> ] dans les mélanges (mol/l)	Concentration des solutions mères de Co <sup>+2</sup> à prélever (mole/l)	Volume de la solution mère de Co <sup>+2</sup> à prélever(ml)
0,01M	0,1M	1 ml	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$10^{-2}$ M	2 ml
0,05M	0,1M	5 ml	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$10^{-2}$ M	2 ml
0,1M	1M	1 ml	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$10^{-2}$ M	2 ml
0,2M	1M	2 ml	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$10^{-2}$ M	2 ml
0,4M	1M	4 ml	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$10^{-2}$ M	2 ml
0,6M	1M	6 ml	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$10^{-2}$ M	2 ml
0,8M	2M	4 ml	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$10^{-2}$ M	2 ml
1M	2M	5 ml	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$10^{-2}$ M	2 ml

**Table II.9 :** concentrations de  $\text{Co}^{+2}$  et de  $\text{Cl}^-$  dans la série des mélanges effectués pour les mesures dans la région du Vis

[ $\text{Cl}^-$ ] dans les mélanges (mol/l)	Concentration des solutions mères en $\text{Cl}^-$ à prélever (mole/l)	Volume de la solution mère de $\text{Cl}^-$ à prélever (ml)	[ $\text{Co}^{+2}$ ] dans les mélanges (mol/l)	Concentration des solutions mères de $\text{Co}^{+2}$ à prélever (mole/l)	Volume de la solution mère de $\text{Co}^{+2}$ à prélever (ml)
0,1M	1M	1 ml	$2 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	2 ml
0,2M	1M	2 ml	$2 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	2 ml
0,3M	1M	3 ml	$2 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	2 ml
0,4M	1M	4 ml	$2 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	2 ml
0,5 M	1 M	5 ml	$2 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	2 ml
0,6M	1M	6ml	$2 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	2 ml
0,7M	2M	3,5 ml	$2 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	2 ml
0,75M	2M	3,75 ml	$2 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	2 ml
0,8M	2M	4 ml	$2 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	2 ml
0,85M	2M	4,25 ml	$2 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	2 ml
0,9 M	2M	4,5 ml	$2 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	2 ml
1M	2M	5 ml	$2 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M	2 ml

c. Dans le proche infrarouge (PIR):

Après avoir essayé plusieurs séries, nous avons effectué les mélanges de la série choisie en gardant la concentration de  $\text{Co}^{+2}$  égale à  $5.10^{-2}$  mol/L et en faisant varier celle du  $\text{Cl}^-$  de  $5.10^{-2}$  mol/L à 1,8 mol/L. Ainsi la préparation des mélanges est décrite dans le tableau suivant :

**Table II.10 :** concentrations de  $\text{Co}^{+2}$  et de  $\text{Cl}^-$  dans la série des mélanges effectués pour les mesures dans la région du PIR

[ $\text{Cl}^-$ ]dans les mélanges (mol/L)	Concentration des solutions mères en $\text{Cl}^-$ à prélever (mole/l)	Volume de la solution mère de $\text{Cl}^-$ à prélever (ml)	[ $\text{Co}^{+2}$ ] dans les mélanges (mol/l)	Concentration des solutions mères de $\text{Co}^{+2}$ à prélever (mole/l)	Volume de la solution mère de $\text{Co}^{+2}$ à prélever (ml)
0,05 M	2M	0,25 ml	$5.10^{-2}$ M	$5.10^{-1}$ M	1 ml
0,25 M	2M	1 ml	$5.10^{-2}$ M	$5.10^{-1}$ M	1 ml
0,5 M	2M	2 ml	$5.10^{-2}$ M	$5.10^{-1}$ M	1 ml
1 M	2M	4 ml	$5.10^{-2}$ M	$5.10^{-1}$ M	1 ml
1,2 M	2M	6 ml	$5.10^{-2}$ M	$5.10^{-1}$ M	1 ml
1,8 M	2M	9 ml	$5.10^{-2}$ M	$5.10^{-1}$ M	1 ml

On a utilisé premièrement le méthanol seul comme référence, en suite une solution méthanolique de  $\text{Co}^{+2}$  égale à  $5.10^{-2}$  mol/L. Les spectres correspondants sont représentés respectivement dans la figure (24) et figure (25) page (106).

## 7) Calcul par le programme « SIRKO » :

Les constantes de stabilité et les spectres de chaque chloro complexe de Co(II) sont déterminés [55] avec les nitrates, par le programme de régression non linéaire STAR développé par Beltran et al [56], un programme SPELMA [57], par Les programmes des moindres carrés MQAL et MQSPEC non linéaires pour analyses spectrophotométriques et calorimétriques [22], Par un programme NLPLSQ [58]. Les constantes de stabilité des mono et dichlorocomplexes sont plus élevées dans les solvants organiques que dans l'eau. Même résultat est observé pour le Cu(II) avec les solvants organiques [59-61] et dans l'eau [61] ils ont trouvé que La stabilité augmente avec la diminution du ND de Gutmann des solvants. Pour notre étude nous avons choisi le programme SIRKO [62] pour déterminer ces constantes.

### 7.1. Equilibres étudiés :

Nous avons étudié à 25°C, la complexation du cobalt (II) par l'ion chlorure dans des conditions expérimentales telles que la formation de complexes polynucléaires est négligeable.

Les équilibres de formation des complexes mononucléaires:

$\text{Me}^{+2} + j\text{Cl}^- \rightarrow \text{Me Cl}_j^{(j-2)-}$  (avec  $\text{Me} = \text{Co}$ ), sont caractérisés par les constantes d'équilibre globales thermodynamiques  $\beta_j$ , telles que :

$$\beta_j = \frac{(\text{MeCl}_j^{(j-2)-})}{(\text{Me}^{+2}).(\text{Cl}^-)^j} \quad (1)$$

Les quantités enter parenthèses représentent les activités  $a_i$  des différents ions. Si  $C_i$  est la concentration de l'ion d'activité  $a_i$  et  $f_i$  son facteur d'activité, on a :

$$\boxed{a_i = f_i \cdot C_i}$$

La force ionique des solutions étant maintenue constante, l'hypothèse de l'invariance des facteurs d'activité peut être appliquée et on peut définir une constante apparente d'équilibre pour le système étudié : en milieu méthanolique à 25°C.

## 7.2. Lois de conservation :

- B et C les concentrations analytiques des ions  $\text{Me}^{+2}$  et  $\text{Cl}^-$ ,
- b et c les concentrations réelles des ions  $\text{Me}^{+2}$  et  $\text{Cl}^-$ ,
- n le nombre maximum d'ion chlorure fixés sur  $\text{Me}^{+2}$ ,

Les lois de conservation de la matière s'écrivent :

$$C = c + \sum_{j=1}^n j [\text{MeCl}_j^{(j-2)-}] = c (1 + b \sum_{j=1}^n \beta_j \cdot c^{j-1}) \quad (3)$$

$$B = b + \sum_{j=1}^n [\text{MeCl}_j^{(j-2)-}] = b (1 + \sum_{j=1}^n \beta_j \cdot c^j) \quad (4)$$

D'autre part, si l'on désigne par :

- $\varepsilon$ , le coefficient d'extinction molaire apparent, rapporté au métal, d'une solution de concentration analytique B et C en  $\text{Me}^{+2}$  et  $\text{Cl}^-$ , mesuré à une longueur d'onde  $\lambda$ ,
- $\varepsilon_0$ , le coefficient d'extinction spécifique de l'ion  $\text{Me}^{+2}$  à la longueur d'onde  $\lambda$ ,
- $\varepsilon_j$ , le coefficient d'extinction spécifique du complexe  $\text{MeCl}_j^{(j-2)-}$  à la longueur d'onde  $\lambda$ ,
- d, la densité optique de la solution,
- l, le trajet optique, mesuré en cm, de la cuve utilisée pour la mesure de la densité d,

On a pour chaque solution :

$$\varepsilon = \frac{d}{lB} = \frac{\varepsilon_0 + \sum_{j=1}^n \varepsilon_j \cdot \beta_j c^j}{1 + \sum_{j=1}^n \beta_j c^j} \quad (5)$$

en fin, nous utiliserons le degré de formation  $\alpha_j$  du complexe  $\text{MeCl}_j^{(j-2)-}$  défini par :

$$\alpha_j = \frac{[\text{MeCl}_j^{(j-2)-}]}{B} = \frac{\beta_j \cdot c^j}{1 + \sum_{j=1}^n \beta_j c^j} \quad (6)$$

## 7.3. Détermination du nombre minimum d'espèces absorbantes :

La méthode spectrophotométrique présente sur les méthodes potentiométriques l'avantage de permettre une détermination à priori, et sans aucune hypothèse préalable, du nombre minimum d'espèces présentes en solution.

WALLACE [63] a montré que ce nombre peut être déterminé par une méthode d'analyse du rang de la matrice D obtenu en rangeant dans n tableaux les densités optiques des mélanges, mesurées à différentes longueurs d'onde pour un ensemble de concentrations

donnés. Le nombre de solutions N doit être supérieur ou égal au nombre de longueurs d'onde L.

Pour déterminer le rang de la matrice D nous avons choisi la méthode mise au point par HUGUS et EL AWADY [64]. Qui consiste à former la matrice carrée symétrique A égale au produit de la matrice D par sa transposée  $\bar{D}$ . Le rang de A, et par suite celui de D, est égal au nombre de valeurs propres non-nulles de A dont la recherche est effectuée par la méthode de JACOBI. Chaque élément  $D_{l,i}$ , densité optique à la longueur d'onde  $\lambda_l$  de la  $i^{\text{ème}}$  solution est entaché d'une erreur  $\sigma_{l,i}$  par suite des erreurs de mesures. On trouve donc, en général, que le rang de la matrice A est égal à son ordre, certaines valeurs propres étant très petites mais non nulles. Deux critères, proposés par HUGUS et EL AWADY, permettent d'apprécier si une valeur propre très petite peut être considérée comme nulle :

- Le premier consiste à comparer chaque valeur propre  $v_l$ , à son écart type  $\sigma(v_l)$  ; il assimile à zéro toutes les valeurs de  $v_l$ , inférieures à leur écart-type  $\sigma(v_l)$  ;

- Le second critère consiste à recalculer la matrice D à partir de la matrice de diagonalisation « S » de A dans laquelle les vecteurs propres, associés aux valeurs propres nulles, sont supprimés puis à comparer les valeurs de  $D_{l,i}$  mesurées et calculées. Le nombre de valeurs propres non nulles est alors considéré comme étant égal au nombre m de vecteurs propres à mettre œuvre pour que les différences entre les  $D_{l,i}$  mesurées et calculées soient chacune en valeur absolue, inférieure ou égale à  $3 \sigma_{l,i}$ . pour chaque valeur de m, la quantité

$$\chi_m^2 = \sum_{l,i} \frac{(D_{l,i} \text{ mes} - D_{l,i} \text{ calc.})^2}{\sigma_{l,i}^2} \quad (7)$$

a été calculée : elle doit être inférieure ou égale au nombre d'éléments de D diminué de m.

#### **7.4. Modèle théorique :**

La méthode d'analyse du rang de la matrice des densités optiques D ne donne aucune indication sur la nature des espèces. Afin de déterminer complètement la constitution de la solution, par la connaissance des constantes de stabilité ainsi que des coefficients d'extinction spécifiques des complexes, il est nécessaire de tester différents modèles théoriques compatibles avec les résultats de l'analyse du rang de la matrice D. sachant que les conditions expérimentales initiales excluent très probablement la formation de complexes polynucléaires.

L'absence de l'espèce neutre a en effet été envisagée par Gutmann lorsque les nombres donneurs du solvant et du ligand sont comparables [31].

La détermination du meilleur modèle repose sur un ensemble de critères numériques, chimiques et spectroscopiques. Le critère numérique consiste en l'examen d'une moyenne quadratique  $\langle \sigma \rangle$  de l'ensemble des mesures effectuées à L longueurs d'onde [relation (21)]. Toutefois, il y a lieu d'être prudent lors du choix du meilleur modèle en fonction de ce critère en effet plus la fonction à minimiser comporte de paramètres à optimiser, meilleur est le résultat du calcul de moindres carrés.

Il faut donc adjoindre à ce critère numérique d'autres arguments comme, par exemple, la comparaison des spectres expérimentaux et calculés ou celle des points isobestiques expérimentaux et calculés pour chaque modèle envisagé.

La convergence des conclusions de ces différents critères, permet en général de faire le choix du modèle qui rend le mieux compte de la réalité physique.

### **7.5. Calcul de c :**

Les valeurs des concentrations du ligand libre ne peuvent être déterminées expérimentalement ; elles sont calculées à partir des équations (3) et (4) en utilisant un procédé itératif. L'équation (4) permet d'exprimer la concentration b en métal libre :

$$B = \frac{B}{1 + \sum_{j=1}^n \beta_j c^j} = \frac{B}{F(c)} \quad (8)$$

$$\text{Avec } F(c) = 1 + \sum_{j=1}^n \beta_j c^j \quad (9)$$

En combinant les équations (3) et (8), les valeurs de c sont exprimées par la relation :

$$C = \frac{C}{1 + \frac{B}{F(c)} \sum_{j=1}^n j \beta_j c^{j-1}} = \frac{C.F(c)}{F(c) + B.G(c)} \quad (10)$$

$$\text{Avec } G(c) = \sum_{j=1}^n j \beta_j c^{j-1} \quad \text{et } 0 < c < C \quad (11)$$

L'équation [10] peut s'écrire

$$C F(c) = c F(c) + c B.G(c) \quad (12)$$

Ou encore

$$R(c) = F(c). (C-c) - c B.G(c) \quad (13)$$

Pour tout ensemble de valeurs de  $\beta_j$ , la résolution de l'équation (10) s'obtient par une méthode itérative en donnant à  $c$  une valeur initiale particulière. L'obtention de cette valeur initiale se fait de la façon suivante :

Pour  $c = C$ , la quantité  $R(c)$  de la relation (13) est négative et pour  $c = 0$ , elle est positive. Une tabulation simple permet de déterminer la première valeur  $c_i$  qui rend la fonction  $R$  positive. On retient alors la valeur précédente  $c_{i-1}$  telle que  $R(c_{i-1}) < 0$ . L'itération débute avec  $c = c_{i-1}$  comme valeur initiale dans l'équation (10).

Après chaque itération du type

$$c_i = \frac{C.F(c_{i-1})}{F(c_{i-1}) + B.G(c_{i-1})} \quad (14)$$

La quantité  $\rho = \frac{c_i - c_{i-1}}{c_k}$  est calculée.

$c_k$  représente la plus petite de deux racines  $c_i$  et  $c_{i-1}$  figurant au numérateur de  $\rho$ . La recherche de  $c$  est terminée  $\rho < 10^{-3}$  ou quand 15 itérations ont été effectuées.

### **7.6. Recherche des meilleures valeurs de $\beta_j$ et $\varepsilon_j$ :**

a) Méthode de moindres carrés :

Nous avons recherché les meilleures valeurs des  $\beta_j$  et  $\varepsilon_j$  par une méthode de moindres carrés, en essayant de rendre minimale la somme des carrés des écarts relatifs sur la densité optique  $d$ , la valeur de la densité optique théorique,  $D_{i \text{ cal}}$ , pour un échantillon  $i$  de concentration en ligand libre  $c_i$  et de concentration analytique en métal  $B$ , rapportée à un trajet optique  $l$  de 1 cm, est donnée par l'équation suivante :

$$d_{i \text{ cal}} = B \left[ \frac{\varepsilon_0 + \sum_{j=1}^n \varepsilon_j \beta_j c^j}{1 + \sum_{j=1}^n c_i^j \beta_j} \right] \quad (15)$$

La somme des écarts relatifs  $S_l$ , à une longueur d'onde  $l$  s'écrit :

$$S_1 = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{d_{i \text{ exp}} - d_{i \text{ cal}}}{d_{i \text{ exp}}} \right]^2 \quad (16)$$

“ i ” représente le numéro de la mesure, n le nombre de points expérimentaux par longueur d’onde,  $d_{i \text{ exp}}$  la densité optique expérimentale de la  $i^{\text{ème}}$  solution et la densité optique recalculée. Des équations (15) et (16) on tire l’expression de  $S_1$  utilisée pour le calcul.

$$S_1 = \sum_{i=1}^N \left[ 1 - \frac{B}{d_{i \text{ exp}}} \cdot \frac{\varepsilon_0 + \sum_{j=1}^n \varepsilon_j \beta_j c_j^i}{1 + \sum_{j=1}^n \beta_j c_j^i} \right]^2 \quad (17)$$

b) Recherche des valeurs approchées des constantes:

Pour un ensemble donné des valeurs de  $\beta_j$ , nous avons un système d’équations linéaires en  $\varepsilon_j$ , dont la résolution par l’application d’une méthode de moindres carrés classiques conduit aux  $\varepsilon_j$  ainsi qu’à la valeur correspondante de  $S_1(\beta_j)$ . Il faut alors déterminer le minimum de  $S_1(\beta_j)$  en faisant décrire aux  $\beta_j$  un domaine assez étendu. Les valeurs de  $\beta_j$  et  $\varepsilon_j$  conduisant à ce minimum sont dans un premier temps retenues comme meilleures valeurs ; elles en suite affinées en utilisant une méthode de minimisation rapide proposée par SIRKO [62].

Pour initialiser le calcul, il est nécessaire de connaître des valeurs de  $\beta_j$ . Si aucune étude préalable ne figure dans la littérature, des valeurs de  $\beta_j$  peuvent être obtenues en effectuant une tabulation systématique de la fonction  $S_1$ . Mais cette méthode s’avère parfois lourde et fastidieuse et ainsi une méthode plus rapide a été mise au point par Elleb [96] pour déterminer des valeurs approchées des  $\beta_j$ . Dans le cas, par exemple, d’un système à quatre complexes successifs, on considère la fonction.

$$S_1 = S_1(\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4)$$

pour laquelle les valeurs initiales des  $\beta_j$  sont arbitraires. On fait parcourir à cette fonction  $S_1$  un domaine suffisamment étendu en fonction de chacun des  $\beta_j$ . L’étude en fonction de  $\beta_1$ , pour des valeurs fixes de  $\beta_2, \beta_3$  et  $\beta_4$ , conduit au minimum  $S_1^\circ(\beta_1^\circ, \beta_2, \beta_3, \beta_4)$  de  $S_1$ . La fonction  $S_1$  est ensuite étudiée en fonction de  $\beta_2$  en maintenant fixes des valeurs de  $\beta_1^\circ, \beta_3$  et  $\beta_4^\circ$ ; la valeur de  $\beta_2^\circ$  de  $\beta_2$  qui conduit à la plus petite valeur  $S_1^\circ(\beta_1^\circ, \beta_2^\circ, \beta_3, \beta_4)$

inférieure à  $S_1^\circ (\beta_1^\circ, \beta_2, \beta_3, \beta_4)$  est retenue. Le processus est poursuivi jusqu'à l'obtention de  $S_1^\circ (\beta_1^\circ, \beta_2^\circ, \beta_3^\circ, \beta_4^\circ)$  de  $S_1$  et de quatre valeurs approchées des  $\beta_j$  soit  $\beta_1^\circ, \beta_2^\circ, \beta_3^\circ$  et  $\beta_4^\circ$ . Cette méthode permet d'obtenir très rapidement des valeurs approchées de  $\beta_j$  à une puissance de 10 près. Ce qui est largement suffisant pour un traitement plus fin.

c) Affinement des  $\beta_j$  méthode de SIRKO :

Les algorithmes décrivant les méthodes de moindres carrés non linéaires sont basés en général sur l'une des deux approches suivantes :

1. La fonction à minimiser est développée en série de Taylor ; les différents paramètres sont alors corrigés à chaque itération en admettant que la fonction est localement linéaire ;
2. La fonction à minimiser est traitée selon la méthode de la plus grande pente, appelée méthode de gradient.

Bien souvent, ces deux approches n'aboutissent pas au minimum recherché ; la méthode du développement de Taylor diverge lors des itérations successives, celle du gradient conduit à une convergence extrêmement lente après les premières itérations.

La méthode de SIRKO [62] utilisée combine les deux approches précédentes ; son algorithme cherche à rendre minimale la somme des carrés des écarts relatifs entre les grandeurs expérimentales et calculées [relation (15) et (17)].  $S_1$  n'est pas linéaire en ses paramètres  $\beta_j$  d'autant plus que la variable expérimentale c'est elle-même fonction des  $\beta_j$ . Comme les paramètres  $\beta_j$  et  $\varepsilon_j$  ne doivent pas être traités de manière équivalente, nous avons opéré de la façon suivante :

- L'ensemble du spectre expérimental est pris en considération pour le traitement numérique,
- Les seuls paramètres à affiner par la méthode de SIRKO sont les  $\beta_j$ .
- A chaque itération, les  $\varepsilon_j$  sont recalculés par une méthode des moindres carrés linéaire pour toutes les longueurs d'ondes ainsi que les résidus  $r_{l,i}$  tels que :

$$r_{l,i} = \frac{d_{i \text{ exp}} - d_{i \text{ cal}}}{d_{i \text{ exp}}} \quad (18)$$

Dans la recherche des meilleures valeurs de  $\varepsilon_j$ , le problème étant linéaire, il est facile d'imposer la contrainte  $\varepsilon_j < 0$ ,

- En fin la méthode de SIRKO cherche à minimiser la somme des carrés de ces résidus pour la totalité des points expérimentaux à toutes les longueurs d'onde.

$$S = \sum_l S_l = \sum_l \sum_i r_{l,i}^2 \quad (19)$$

Cette méthode de calcul ne nécessite pas d'interventions intermédiaires et aboutit rapidement aux meilleures valeurs des paramètres. Toutefois une bonne connaissance des valeurs approchées des  $\beta_j$  permet une accélération notable du traitement mis en œuvre par cette méthode.

d) Ecart quadratique moyen  $\langle \sigma \rangle$  :

Pour chaque modèle étudié, pour chaque jeu de constantes  $\beta_j$  affinées selon la méthode de SIRKO, pour chaque longueur d'onde, l'interprétation numérique conduit aux meilleures valeurs des coefficients d'extinction  $\varepsilon_j$  à la valeur minimale  $S_1^0$  de la somme des carrés des écarts relatifs  $S_1$  et à l'écart-type  $\sigma_1$  pour un ensemble de N points expérimentaux.

$$\sigma_1^2 = \frac{S_1^0}{N-n} \quad (20)$$

« n » étant le nombre des constantes apparentes déterminées. Nous calculons ensuite l'écart quadratique moyen  $\langle \sigma \rangle$  sur l'ensemble des mesures effectuées à L longueurs d'onde.

$$\langle \sigma \rangle^2 = \frac{\sum_l \sigma_l^2}{L} \quad (21)$$

Cet écart quadratique moyen permet de définir la précision avec laquelle est interprété l'ensemble des N x L mesures.

Pour interpréter un ensemble de mesures correspondant à deux domaines de longueurs d'onde, par exemple l'UV- Visible et le proche infrarouge, nous utilisons une moyenne pondérée  $\langle \sigma \rangle_t$ . Si  $L_1$  et  $L_2$  correspondent au nombre de longueur d'onde,  $\langle \sigma \rangle_1$  et  $\langle \sigma \rangle_2$  aux écarts quadratiques moyens pour un ensemble de mesures dans l'UV-Visible et le proche IR respectivement  $\langle \sigma \rangle_t$  s'écrit :

$$\langle \sigma \rangle_t^2 = \frac{L_1 \langle \sigma \rangle_1^2 + L_2 \langle \sigma \rangle_2^2}{L_1 + L_2} \quad (22)$$

### 7.7. Organigramme – programme de calcul :

Le traitement numérique des données spectrophotométriques est effectué sur un ordinateur par le programme SIRKO.

Nous avons reproduit sur la figure II.1 la structure d programme d'affinement de constantes d'équilibre et des coefficients d'extinction spécifiques des espèces qui peuvent caractériser le système physicochimique considéré.

Après introduction des valeurs expérimentales de la densité optique, le programme calcule des valeurs approchées des constantes, qu'il affine en optimisant les valeurs des  $\epsilon_j$  à toutes les longueurs d'onde pour aboutir finalement aux meilleures valeurs.

Tous les sous-programmes sont constitués par des blocs indépendants auxquels il est fait dans les trois programmes principaux : APROCH, MARQ ET FINALE.

#### PROGRAMMES PRINCIPAUX :

APROCH : Recherche des valeurs approchées des  $\beta_j$  par la méthode des moindres carrés.

MARQ : Affinement des  $\beta_j$  par la méthode de SIRKO.

FINAL : Etablissement des tableaux de valeurs des  $\epsilon_j$  à toutes les longueurs d'onde permettant de reproduire les spectres électroniques individuels, des valeurs de  $\alpha_i$  conduisant aux courbes de formation et éventuellement des écarts relatifs (en %) entre les densités optiques expérimentales et recalculées.

#### SOUS-PROGRAMMES :

SPLLSQ : sous programme de transfert de variables nécessaires pour l'utilisation de LLSQ.

LLSQ : calcul de moindres carrés linéaires.

FCI : calcul des valeurs de c.

ZXSSQ : recherche du minimum de la somme des carrés de N fonctions à n variables (N= nombre des paramètres). Les fonctions sont des résidus définis par la relation (18).

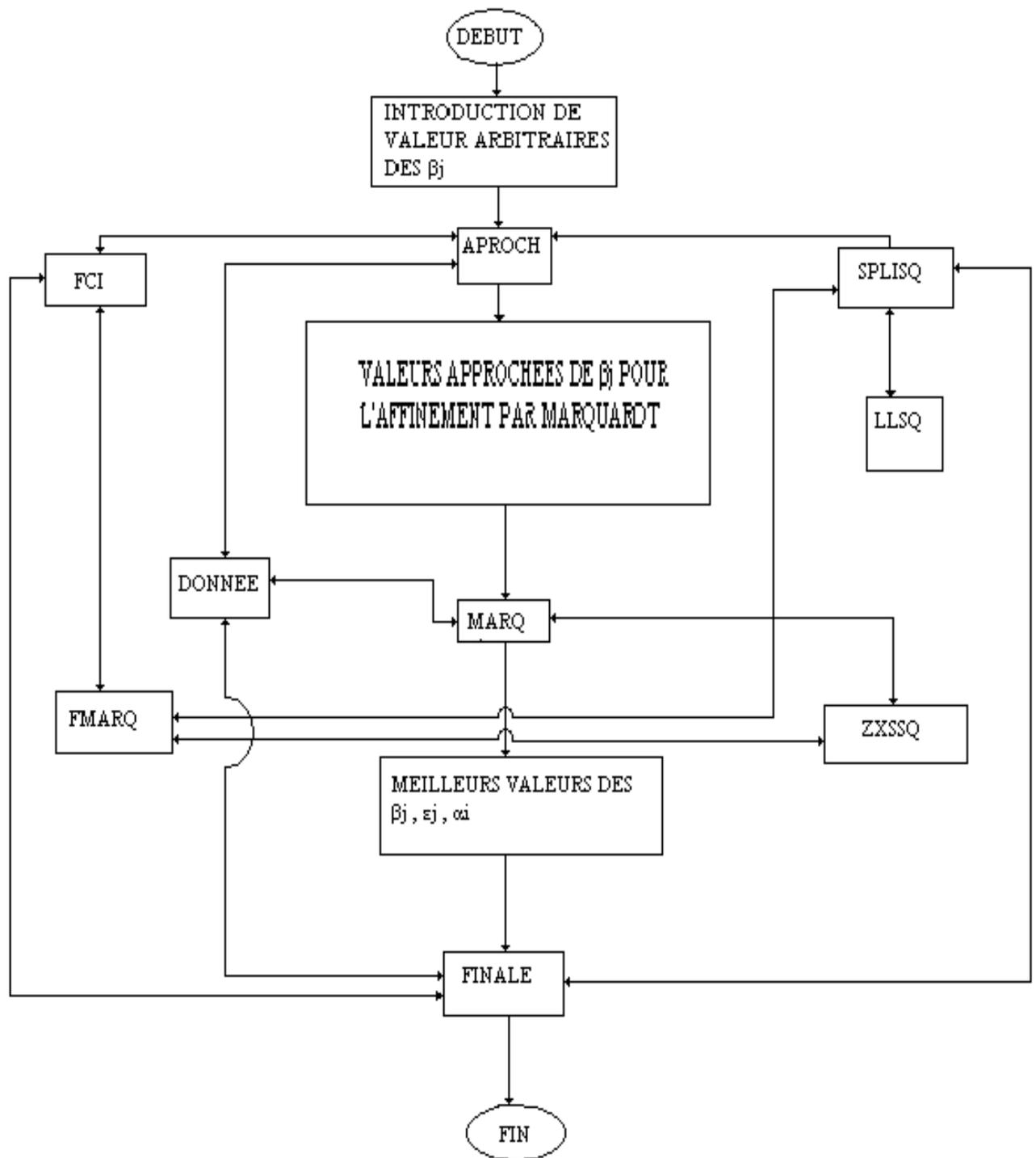
FMARQ : sous programme de calcul et de transfert des variables nécessaires pour l'utilisation de ZXSSQ.

DONNEE : sous-programme permettant de créer le fichier des données  
expérimentales ( concentrations, densités optiques...)

Nous avons également utilisé deux autres programmes auxiliaires :

ALPHA : permet de calculer pour un ensemble de valeurs de, les degrés de  
formation des différents complexes de rang j

VALLEE : permet de calculer les valeurs de la fonction S au voisinage de son  
minimum en fonction de deux des j paramètres  $\beta_j$ , et d'établir le domaine  
de dispersion de deux des constantes de stabilité  $\beta_j$ , soit par la surface  
réelle (Vallée 1) soit par une ellipse (Vallée 2) dans le cadre de  
l'approximation de la fonction S à une parabolioïde au voisinage de son  
minimum.



**Figure a** : organigramme correspondant à la méthode de calcul utilisée.

### **7.8. Intervalles d'incertitude des paramètres affinés :**

#### a) Choix des domaines de longueurs d'onde :

La méthode de calcul utilisée dans ce travail est mis au point dans le laboratoire de chimie en France [9] permet de trouver rapidement pour un très grand nombre de mesures (  $N = 25$  ,  $L = 50$  ) le minimum  $S_0$  de la fonction  $S$  , somme de tous les  $S_i$  , (  $S$  est défini par la relation (19)).

L'affinement des  $\beta_j$  est effectué en général sur la totalité du domaine d'absorption défini par  $L$ , nombre total de longueurs d'onde significatives, c'est-à-dire celles où les variations d'absorption indiquent des degrés de formation appréciables de chacun des chlorocomplexes. Si  $\langle \sigma \rangle_0$  est l'écart quadratique moyen correspondant à  $S_0$ ,  $\langle \sigma \rangle_t$  est celui obtenu en utilisant  $L$  longueurs d'ondes :

$$\langle \sigma \rangle_t^2 = \frac{\sum_l \sigma_l^2}{L} \quad (23)$$

Le domaine de dispersion des constantes  $\beta_j$ , correspondant pour des mesures spectrophotométriques à un intervalle de confiance à 95%, est limité par l'inéquation :

$$S_{lim} \leq S_0 + 4 \langle \sigma \rangle_0^2 \quad (24)$$

L'écart quadratique moyen correspondant,  $\langle \sigma \rangle_{lim}$ , s'écrit dans ces conditions :

$$\langle \sigma \rangle_{lim}^2 = \langle \sigma \rangle_0^2 \cdot \frac{N-n+4}{N-n} \quad (25)$$

La connaissance de l'intervalle d'incertitude sur les paramètres  $\beta_j$  devrait permettre également de se faire une idée de la validité de l'ordre de grandeur des  $\beta_j$  par confrontation du résultat numérique et de l'incertitude expérimentale.

Selon BYE et al [66], la fonction  $S$  est assimilée au voisinage de son minimum  $S_0$  à un paraboloïde à  $n$  dimensions,  $n$  correspondant au nombre de paramètres optimisés. Dans cette approximation et si  $S_0$  est bien déterminé, les valeurs numériques des intervalles

d'incertitude sont toujours satisfaisantes et conduisent à des écarts sur les  $\beta_j$  très faibles. Dans certains cas, le calcul est valable et la coïncidence entre la surface approchée est bonne ; mais dans la plupart des cas, surtout dans l'interprétation multi-longueur d'onde de mesures spectrophotométriques, le calcul peut conduire à des résultats numériques très favorables mais qui n'ont aucune signification réelle ; nous illustrons cette particularité en étudiant la surface réelle (SR) correspondant à  $S_{lim}$  et la surface approchée (E) approximée au voisinage de son minimum par un parabolöide. Dans ce dernier cas, le domaine de dispersion des paramètres  $\beta_j$  et  $\beta_{j+1}$  se traduit par une ellipse. Le domaine de dispersion des constantes est établi sur la figure II.2 selon  $\langle \sigma \rangle_{lim}$  qui correspond à une ellipse homothétique à celle définie par  $S_{lim}$ . Pour un modèle [1, 2, 3, 4], les intervalles d'incertitude correspondant à (E) sont calculés dans les plans  $(\beta_1, \beta_2)$  et  $(\beta_3, \beta_4)$ .

Les résultats numériques représentés sur la ( figure b ) correspondent aux domaines d'incertitude des  $\beta_j$  affinés pour l'ensemble des mesures d'absorption dans le visible pour le système Co(II)- Li(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) 1M dans le DMF[9]. Pour les calculs effectués dans les plans  $(\beta_1, \beta_2)$  et  $(\beta_3, \beta_4)$ , en calculant la surface réelle (SR) par application de la relation (25), les limites supérieures des  $\beta_j$  sont plus larges que les écarts définis par l'approximation du parabolöide(E) :

(SR)	(E)
$0,5 \leq 10^{-3} \beta_1 \leq 4,1$	$0,5 \leq 10^{-3} \beta_1 \leq 1,9$
$0,4 \leq 10^{-7} \beta_2 \leq 3,4$	$0,3 \leq 10^{-7} \beta_2 \leq 2,7$
$0,3 \leq 10^{-10} \beta_3 \leq 4,5$	$0,4 \leq 10^{-10} \beta_3 \leq 1,8$
$1,0 \leq 10^{-11} \beta_4 \leq 12,1$	$1,5 \leq 10^{-11} \beta_4 \leq 4,9$

Remarquons encore que les intervalles d'incertitude sur  $\beta_1$  et  $\beta_2$  sont établis en prenant pour  $\beta_3$  et  $\beta_4$  les valeurs obtenues pour le minimum de S. en cherchant à optimiser pour chaque couple  $(\beta_1, \beta_2)$  les valeurs de  $\beta_3$  et  $\beta_4$ , la surface réelle limitée par  $\langle \sigma \rangle_{lim}$  est beaucoup plus vaste que (E).



CHAPITRE III:

**DISCUSSION DES RESULTATS  
EXPERIMENTAUX**

## a) Etude préliminaire :

### ➤ Avec l'ion chlorure :

#### Dans l'eau :

- Les bandes d'absorption pour les complexes de Co(II) octaédriques et tétraédriques ont été caractérisées dans le solide [1] et dans les solutions aqueuses [67]. Nous avons enregistré les spectres de la solution aqueuse de  $\text{Co}^{+2}$  pour différentes concentrations :  $10^{-1}\text{M}$ ,  $10^{-2}\text{M}$  et  $10^{-3}\text{M}$  [figure (II.1)], nous constatons que  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  octaédrique de symétrie  $\text{O}_h$  présente dans le Vis une large bande d'absorption avec un maximum à 520 nm qui correspond à la transition  $[{}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})]$  et une autre bande à 630 nm qui correspond à la transition  $[{}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})]$  [9], avec une faible intensité. Nous avons choisi comme concentration du métal pour la suite des mesures dans le Vis  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-2}\text{M}$ , qui respecte au mieux la loi d'absorption de Beer Lambert.

- Les mesures d'absorption des solutions aqueuses de  $\text{Cl}^-$  de concentration 1M et 2M [figure (II.2)] ont montré que l'absorption maximale est presque la même (aux environs de 460 nm) et de très faible intensité (0,03). Pour cela nous avons choisi de travailler avec la concentration  $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$ .

- Dans un premier temps, nous avons réalisé les trois mélanges en gardant la même concentration en  $\text{Cl}^-$  ( $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$ ) et en variant la concentration de  $\text{Co}^{+2}$ . Les spectres correspondants [figure (II.3)], montrent des bandes de maximum à 520 nm. Ces spectres ont presque les mêmes allures que ceux de la figure (II.1). Le petit changement de l'intensité d'absorption dans le deuxième spectre de la figure (II.3) est attribué à l'augmentation de la concentration de  $\text{Co}^{+2}$  :  $10^{-2}\text{M}$  dans la figure (II.1) et  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$  dans la figure (II.3).

En plus de l'absence du changement de couleur après addition des ions chlorure, ces spectres montrent bien qu'on a pas eu de formation de chlorocomplexes dans les solutions même avec une concentration de 1M. Cela revient à ce que le LiCl a une très grande solubilité dans l'eau, ainsi la formation de chlorocomplexes exigera une forte concentration en  $\text{Cl}^-$ .

## Dans le méthanol :

### 1. Dans l'UV :

La figure (II.4) montre les spectres expérimentaux des 5 solutions méthanoliques des différentes concentrations en cobalt(II):  $[\text{Co}^{+2}] = 2.10^{-4} \text{ M}$  ;  $2.10^{-3}$  ;  $2.10^{-2}$  ;  $5.10^{-2}$  et  $5.10^{-1} \text{ M}$ . Nous avons remarqué que pour  $[\text{Co}^{+2}] = 2.10^{-4} \text{ M}$ , l'absorption est très faible, alors que pour  $[\text{Co}^{+2}] = 2.10^{-2}$  ;  $5.10^{-2}$  et  $5.10^{-1} \text{ M}$  elle est très élevée, et sort du domaine d'application de la loi de Beer Lambert, la meilleure concentration pour effectuer les mesures est  $2.10^{-3} \text{ mol/L}$ . Le spectre de cette solution montre que  $\text{Co}(\text{solv})_6^{+2}$  présente un maximum à 205 nm d'intensité moyenne (1,05) et une autre bande centrée à 225 nm.

### 2. Dans le Vis :

Les spectres enregistrés des essais préliminaires des solutions méthanoliques de  $\text{Co}^{+2}$  [ figure (II.5) ] de concentrations  $[\text{Co}^{+2}] = 2.10^{-4}$  ;  $2.10^{-3}$  ;  $2.10^{-2}$  ;  $5.10^{-2}$  et  $5.10^{-1} \text{ M}$  montrent que pour  $[\text{Co}^{+2}] = 2.10^{-4} \text{ M}$ , le spectre n'apparaît pas sur la figure, l'absorption est absente à cause de la très faible concentration. Pour  $[\text{Co}^{+2}] = 5.10^{-1} \text{ M}$  l'absorption est très élevée. Nous avons ainsi choisi une concentration de l'ordre de  $10^{-2} \text{ M}$  pour la suite des mesures dans le Vis.

### 3. Dans le PIR :

Les spectres enregistrés des 5 solutions de cobalt(II) [ figure(II.6) ] de concentrations  $[\text{Co}^{+2}] = 2.10^{-4}$  ;  $2.10^{-3}$  ;  $2.10^{-2}$  ;  $5.10^{-2}$  et  $5.10^{-1} \text{ M}$ , montrent que pour  $[\text{Co}^{+2}]$  de l'ordre de  $10^{-4} \text{ M}$  et  $10^{-3} \text{ M}$ , l'absorption dans le PIR est absente. Pour  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-1} \text{ M}$ , l'absorption est très élevée. Pour cela nous avons choisi une concentration de l'ordre de  $10^{-2} \text{ M}$ . le spectre correspondant à cette dernière montre que  $\text{Co}(\text{solv})_6^{+2}$  présente une bande large centrée vers 1300 nm et qui traduit la transition  $[^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{2g}(\text{F})]$ [14].

La figure (II.7) présente les spectres expérimentaux des trois mélanges  $\text{Co}^{+2} - \text{Cl}^-$  en utilisant différentes concentrations de  $\text{Co}^{+2}$  et  $\text{Cl}^-$  (1/  $[\text{Co}^{+2}] = 5.10^{-2} \text{ M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 0,2 \text{ M}$  ; 2/  $[\text{Co}^{+2}] = 5.10^{-2} \text{ M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 1,8 \text{ M}$  ; 3/  $[\text{Co}^{+2}] = 4.10^{-1} \text{ M}$  ;  $[\text{Cl}^-] = 0,4 \text{ M}$ ).

Ces mélanges nous ont permis d'assurer l'existence d'absorption de chlorocomplexes dans le PIR et de confirmer la concentration convenable à choisir pour effectuer la série finale.

➤ Avec l'ion bromure :

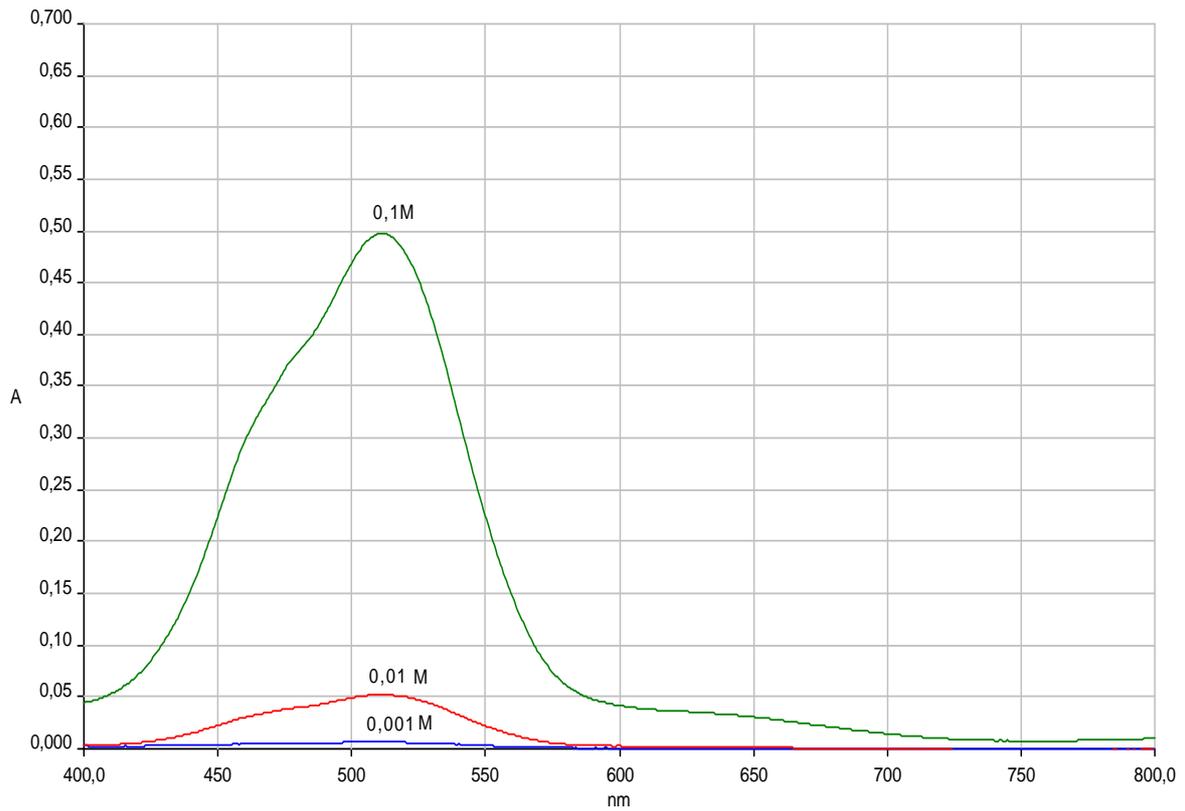
A fin d'étudier l'effet de ligand sur la complexation du cobalt(II), nous avons effectué des essais préliminaires en utilisant l'ion  $\text{Br}^-$  sous forme de sel de KBr. La structure de  $\text{Co}^{+2}$  dans les solutions de  $\text{CoCl}_2$  et  $\text{CoBr}_2$  est étudiée par plusieurs auteurs utilisant la technique de diffraction de RX [68-71], Wallace-Katz [72] ont permis de révéler 4 types de complexes de bromure de Co dans le TMP

Les spectres d'absorption des solutions méthanoliques de KBr [ figure (II.8)] de concentration en bromure  $[\text{Br}^-] = 0,025 \text{ M}$  et  $0,05 \text{ M}$ , nous ont montré que  $\text{Br}^-$  présente une bande centrée vers  $210 \text{ nm}$  et d'absorption fortement intense même avec les faibles concentrations utilisées dans la région de l'UV. Dans le Vis, nous n'avons pas obtenu d'absorption pour les deux concentrations de  $\text{Br}^-$ .

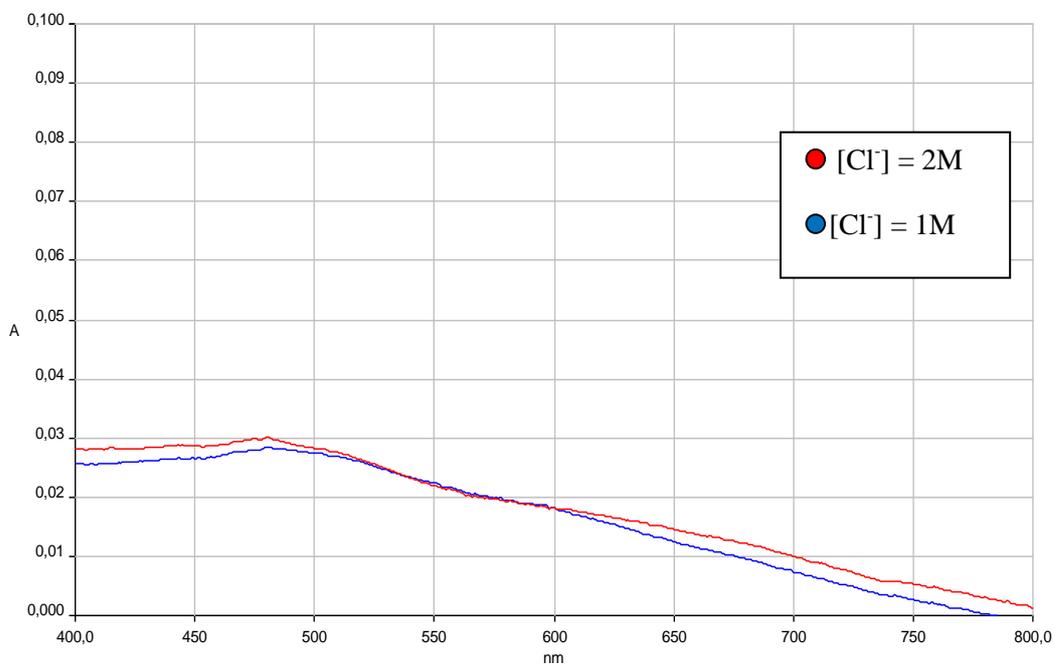
Nous n'avons pas pu augmenter la concentration des ions bromure à cause de la faible solubilité de KBr dans le méthanol.

Nous avons obtenu les spectres des solutions de  $\text{Co}^{+2} - \text{Br}^-$  [ figure (II.9) ] pour différentes concentrations en  $\text{Co}^{+2}$  et  $\text{Br}^-$  : (1/  $[\text{Br}^-]=0,0125 \text{ M}$  et  $[\text{Co}^{+2}]= 2,5.10^{-3} \text{ M}$  ; 2/  $[\text{Br}^-]= 0,025 \text{ M}$  et  $[\text{Co}^{+2}]= 2,5.10^{-3} \text{ M}$  ; 3/  $[\text{Br}^-]= 0,005 \text{ M}$  et  $[\text{Co}^{+2}]= 10^{-2} \text{ M}$  ; 4/  $[\text{Br}^-]= 0,0375 \text{ M}$  et  $[\text{Co}^{+2}]= 2,5.10^{-2} \text{ M}$ ). Cette figure nous que les spectres sont inexploitable dans l'UV et explique bien la grande instabilité du bromure et de ses complexes avec le cobalt (II).

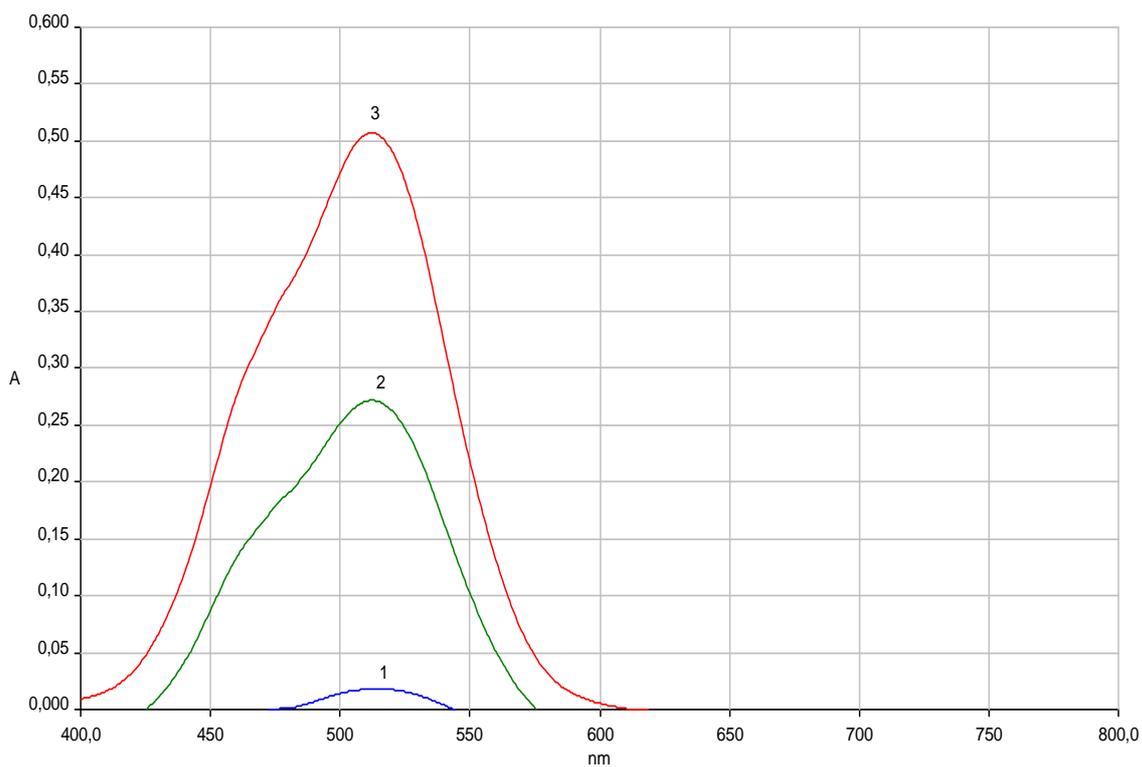
Les spectres des quatre dernières solutions dans le Vis [ figure (II.10) ], montrent que pour les deux solutions: (  $[\text{Br}^-] = 0,0125 \text{ M}$  avec  $[\text{Co}^{+2}] = 2,5.10^{-3} \text{ M}$  et  $[\text{Br}^-] = 0,025 \text{ M}$  avec  $[\text{Co}^{+2}] = 2,5.10^{-3} \text{ M}$  ), nous n'avons pas obtenu d'absorption à cause de la faible concentration limitée par la loi de Beer Lambert pour les ions  $\text{Co}^{+2}$  et par la solubilité pour les ions  $\text{Br}^-$ . Pour les deux autres solutions (  $[\text{Br}^-]= 0,005 \text{ M}$  avec  $[\text{Co}^{+2}]= 10^{-2} \text{ M}$  et  $[\text{Br}^-]= 0,0375 \text{ M}$  avec  $[\text{Co}^{+2}]= 2,5.10^{-2} \text{ M}$ ) les spectres présentent une bande large centrée vers  $525 \text{ nm}$ , accompagnée d'une bande de très faible intensité vers  $640 - 670 \text{ nm}$ . Ces spectres ressemblent à ceux du  $\text{Co}^{+2}$  libre présentés dans la figure (II.5). Cela nous permet de dire que nous n'avons pas eu de complexation.



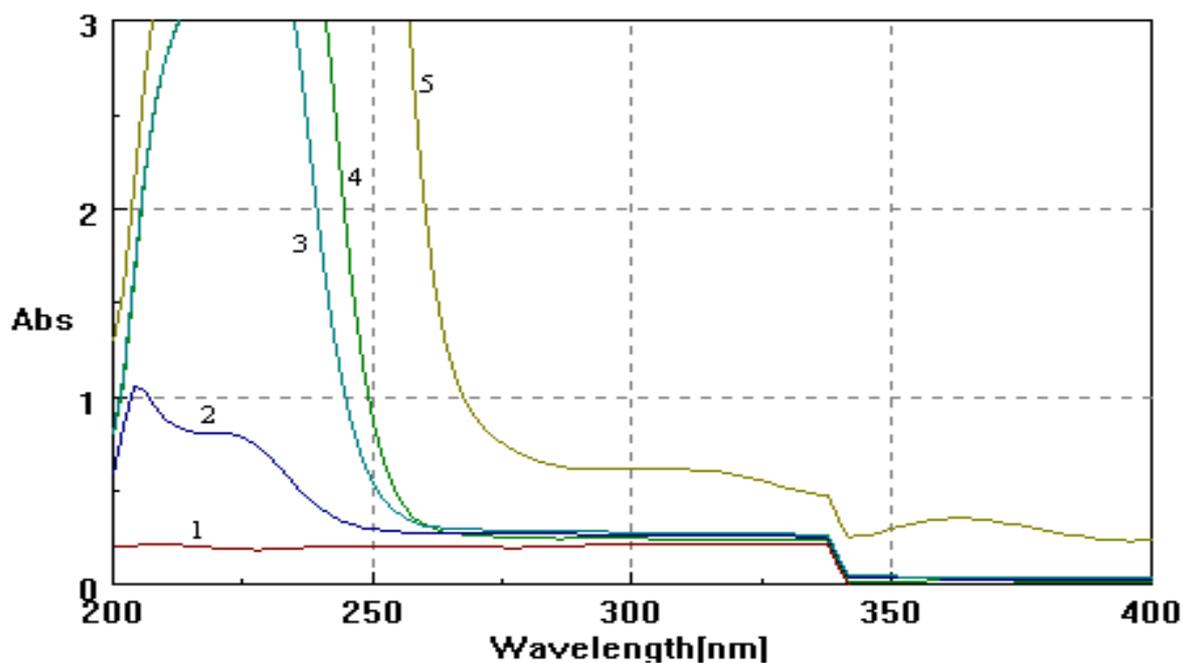
**Figure (II.1) :** Spectres d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  en milieu aqueux dans le Vis.  $l_{\text{cellule}} = 1\text{cm}$ . La référence est l'eau.



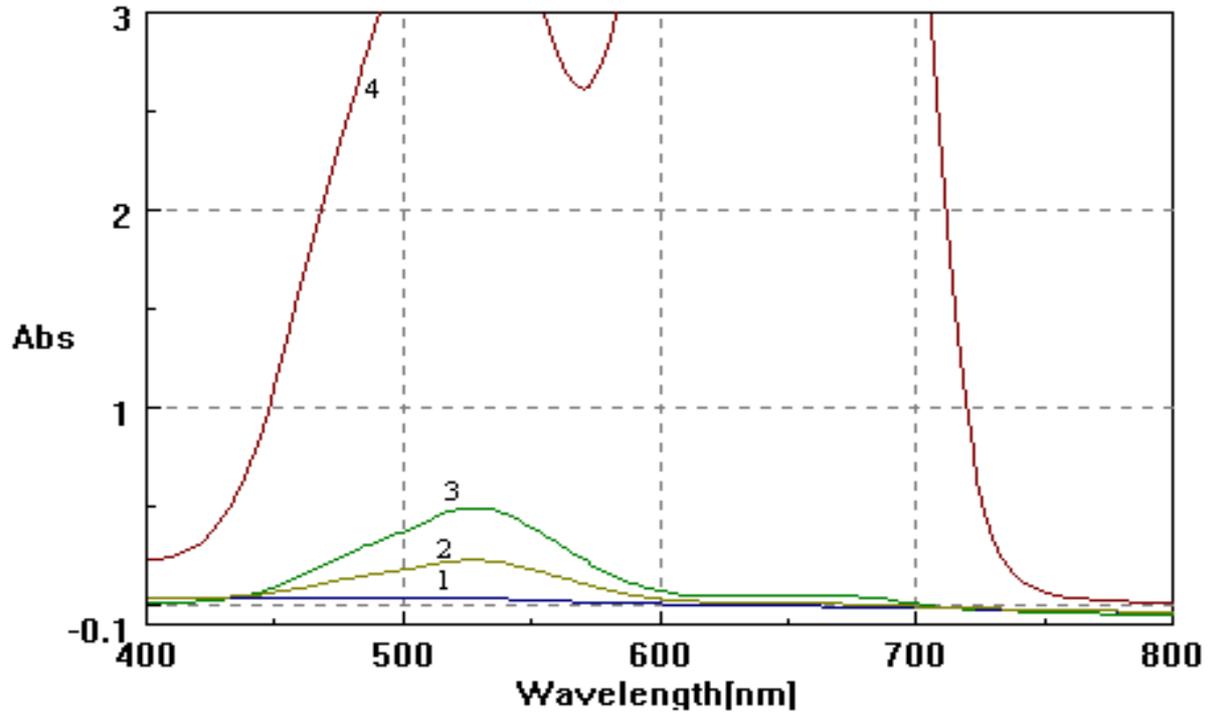
**Fig II.2:** spectres d'absorption de  $\text{Cl}^-$  en un milieu aqueux dans le Vis.  $l_{\text{cellule}} = 1\text{cm}$ . La référence est l'eau.



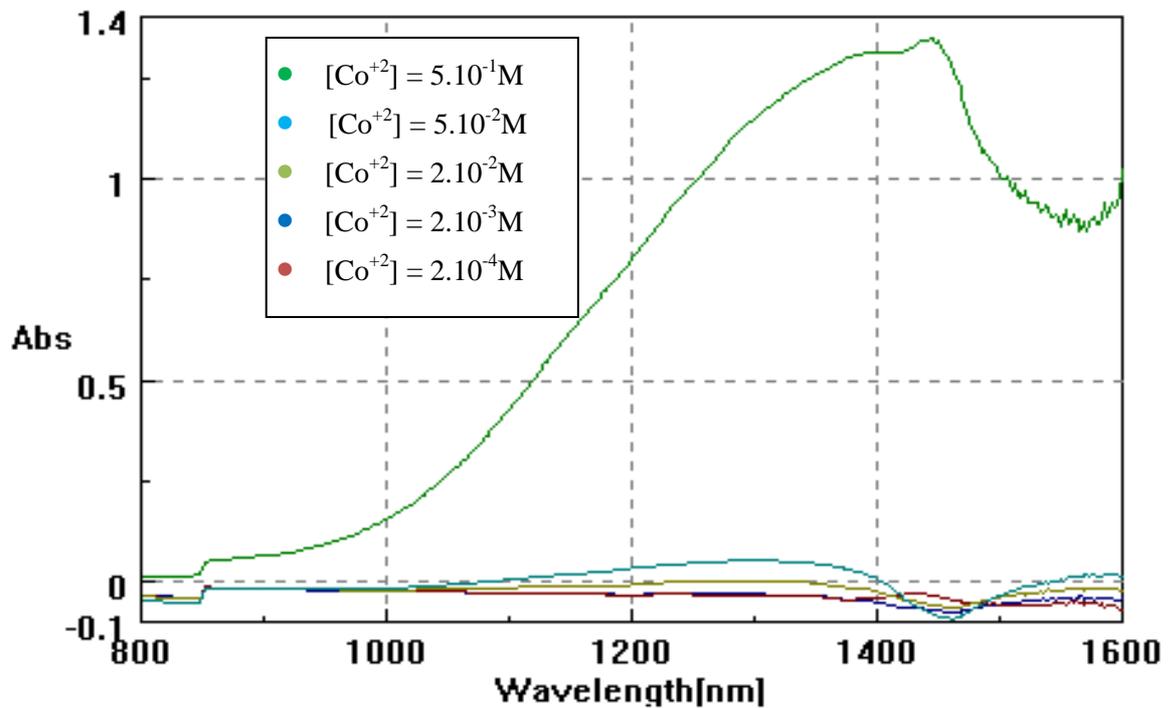
**Figure (II.3) :** Spectres d'absorption des solutions  $\text{Co}^{+2}$  - LiCl en un milieu aqueux dans le Vis.  $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$ .  $l_{\text{cellule}} = 1\text{ cm}$ .  $[\text{Co}^{+2}]$  : 1/  $10^{-2}\text{ M}$  ; 2/  $5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$  et 3/  $10^{-1}\text{ M}$ . La référence est l'eau.



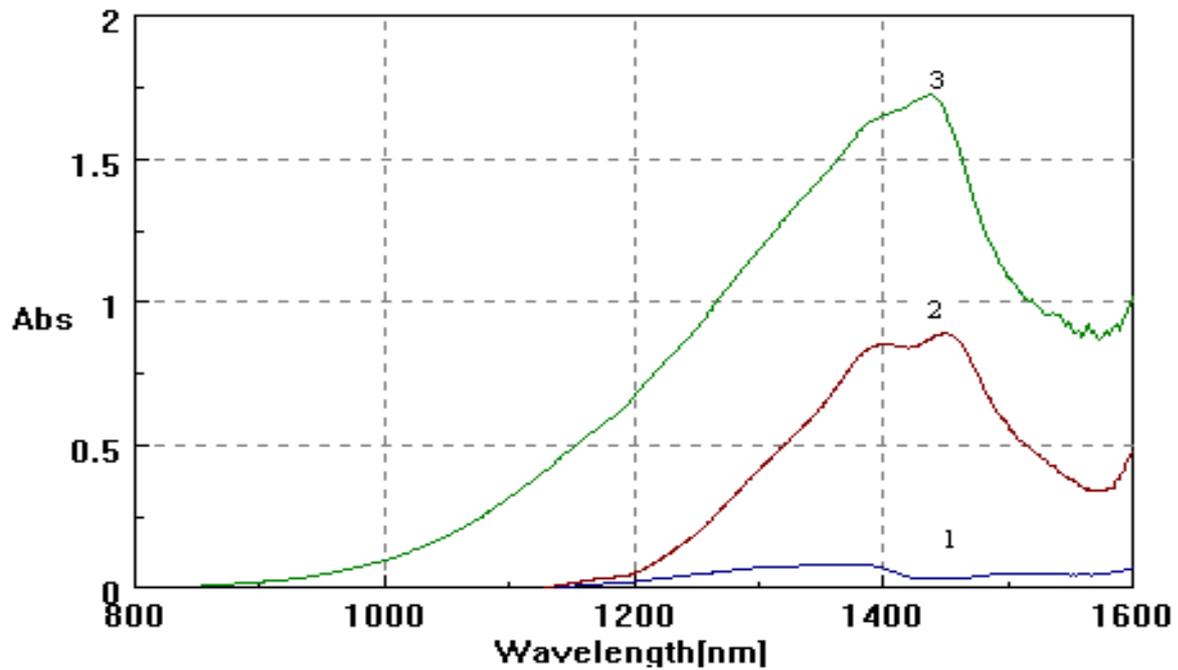
**Figure (II.4) :** Spectres d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  en milieu méthanolique dans l'UV.  $L_{\text{cellule}} = 1\text{ cm}$ .  $[\text{Co}^{+2}]$  : 1/  $2 \cdot 10^{-4}\text{ M}$  ; 2/  $2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$  ; 3/  $2 \cdot 10^{-2}\text{ M}$  ; 4/  $5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$  ; 5/  $5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$ . La référence est le méthanol.



**Figure (II.5) :** Spectres d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  en milieu méthanolique dans le Vis.  $L_{\text{cellule}} = 1\text{cm}$ .  $[\text{Co}^{+2}]$  : 1/  $2.10^{-3}\text{M}$  ; 2/  $2.10^{-2}\text{M}$  ; 3/  $5.10^{-2}\text{M}$  ; 4/  $5.10^{-1}\text{M}$ . La référence est le méthanol.



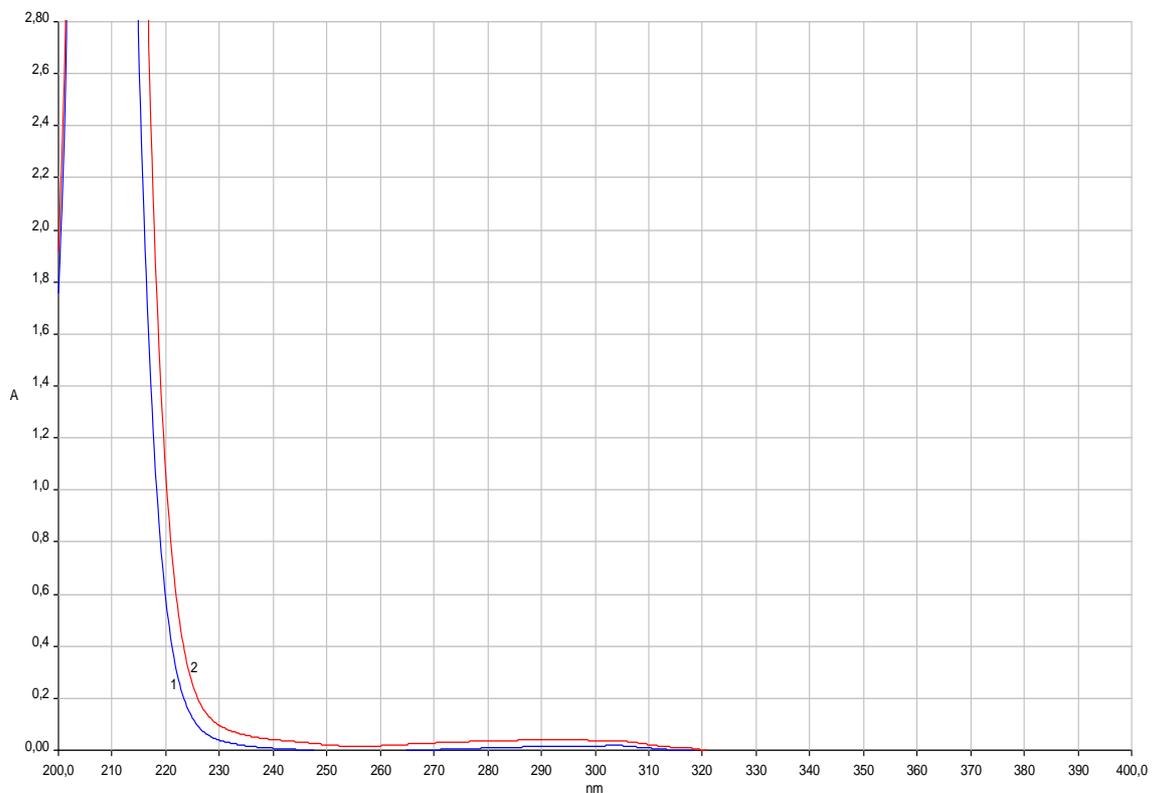
**Figure (II.6) :** Spectres d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  en milieu méthanolique dans le Proche IR.  $L_{\text{cellule}} = 1\text{cm}$ . La référence est le méthanol.



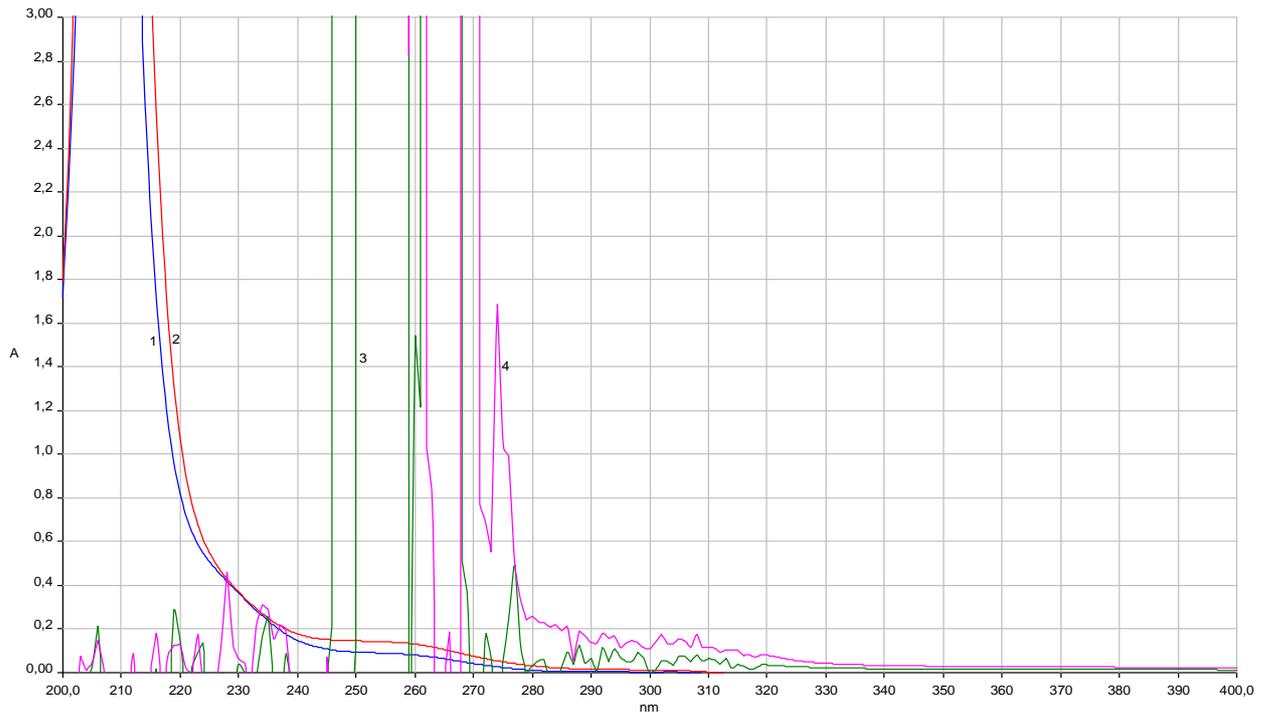
**Figure (II.7) :** Spectres d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  -LiCl en milieu méthanolique dans le PIR.  $L_{\text{cellule}} = 1$  cm. La référence est le MeOH. 1/  $[\text{Co}^{+2}] = 5 \cdot 10^{-2}$  M ;  $[\text{Cl}^-] = 0,2$  M.

2/  $[\text{Co}^{+2}] = 5 \cdot 10^{-2}$  M ;  $[\text{Cl}^-] = 1,8$  M.

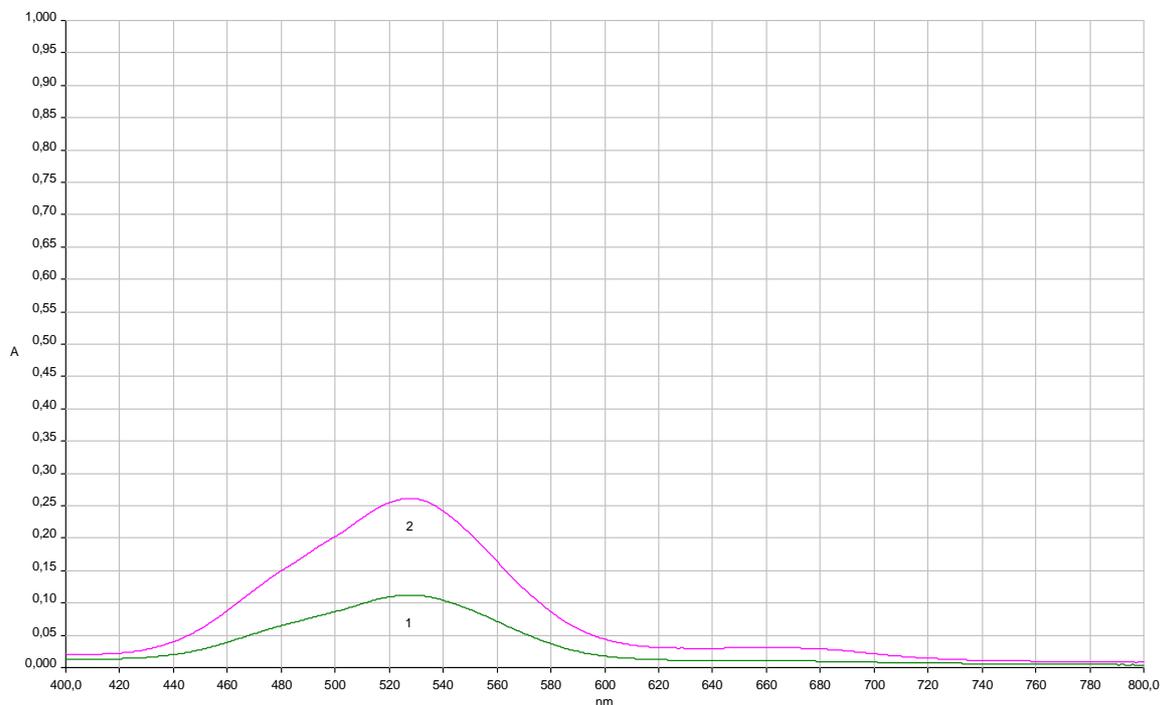
3/  $[\text{Co}^{+2}] = 4 \cdot 10^{-1}$  M ;  $[\text{Cl}^-] = 0,4$  M.



**Figure (II.8):** Spectres d'absorption des solutions de KBr en milieu méthanolique dans l'UV.  $[\text{Br}^-]$  : 1/0,025 M et 2/ 0,05 M.  $l_{\text{cellule}} = 1$  M. La référence est le MeOH.



**Figure (II.9):** Spectres d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  -KBr en milieu méthanolique des Dans l'UV.  $L_{\text{cellule}} = 1 \text{ cm}$ . La référence est MeOH. 1/  $[\text{Br}^-] = 0,0125\text{M}$  et  $[\text{Co}^{+2}] = 2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  ; 2/  $[\text{Br}^-] = 0,025\text{M}$  et  $[\text{Co}^{+2}] = 2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  ; 3/  $[\text{Br}^-] = 0,005\text{M}$  et  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-2}\text{M}$  ; 4/  $[\text{Br}^-] = 0,0375\text{M}$  et  $[\text{Co}^{+2}] = 2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ .



**Figure (II.10):** Spectres d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  - KBr en milieu méthanolique dans le Vis.  $L_{\text{cellule}} = 1\text{cm}$ . La référence est le MeOH. 1/ $[\text{Br}^-] = 0,005\text{M}$  et  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-2}\text{M}$ . 2/  $[\text{Br}^-] = 0,0375\text{M}$  et  $[\text{Co}^{+2}] = 2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ .

## b) Etude cinétique:

Cette étude nous a permis de déterminer la stabilité des ions  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$  ainsi que de leurs mélanges dans le solvant, en fonction du temps.

### 1. Le Cobalt (II) :

#### Dans l'eau :

L'étude de l'absorption de la solution aqueuse de  $\text{Co}^{+2}$   $10^{-1}\text{M}$  dans le temps [ figure (II.11) ] a montré que les spectres ont tous la même allure avec un maximum d'absorption à (0,49 - 0,50) à la même longueur d'onde 510 nm. Le spectre de cette solution après 24h montre la même bande mais avec une diminution d'intensité 0,38. Ces résultats nous permettent de dire que le cobalt est assez stable dans l'eau après plus de 5h. La différence dans le dernier spectre peut être attribuée soit à une faible instabilité de Cobalt(II) dans l'eau après 24h, soit à l'effet de dégradation photochimique lors de plusieurs transvasions au cours des mesures.

#### Dans le méthanol :

L'étude de l'absorption de la solution méthanolique de  $\text{Co}^{+2}$   $10^{-1}\text{M}$  dans le temps [figure(II.12)] a montré que tous les spectres ont leurs maximums à la même longueur d'onde (526 nm-527 nm). Ce qui change c'est l'intensité d'absorption, qui a la plus petite valeur à  $t_0$  et qui augmente jusqu'à 1,008 à  $t_5$  pour diminuer en suite jusqu'à 0,943 à  $t_7$ . Les valeurs des absorptions maximales sont données dans le tableau suivant :

Temps	$t_0 = 0 \text{ min}$	$t_1 = 15\text{min}$	$t_2 = 30\text{min}$	$t_3 = 1\text{h}$	$t_4 = 2\text{h}$	$t_5 = 3\text{h}$	$t_6 = 4\text{h} : 30$	$t_7 = 24\text{h}$
Abs max	0,940	0,941	0,959	0,968	0,970	1,008	0,959	0,943

On remarque que la différence d'absorption est très faible est que les spectres gardent pratiquement la même allure, ce qui nous permet de dire que l'ion  $\text{Co}^{+2}$  est stable dans le méthanol.

## 2. Les Chlorure :

### Dans l'eau :

Les spectres de la solution de chlorure  $[Cl^-] = 2 \text{ M}$  dans l'eau [ figure ( II.13) ] au cours du temps montrent que le chlorure a une absorption très faible. Ces spectres ont presque la même allure avec une petite différence d'intensité, allant de 0,03 pour le maximum à  $t = 0 \text{ min}$  jusqu'à 0,049 à  $t = 5 \text{ h}$ . Nous avons remarqué qu'après 24 h le spectre d'absorption a disparu ( les absorbances sont négatives). Cela nous montre que le chlorure est moyennement stable dans l'eau pour une certaine période et cours du temps ( plus de trois heures ) il ya un changement important. En général, le chlorure est moins stable que l'ion  $Co^{+2}$  dans le milieu aqueux.

### Dans le méthanol :

L'étude de l'absorption de la solution de  $Cl^- 1\text{M}$  dans le méthanol au cours du temps [figure(II.14)] montre que les spectres ont leurs maximums pour une longueur d'onde qui varie entre 656 nm et 670 nm. L'intensité d'absorption augmente de 0,029 pour  $t_0$  jusqu'à 0,0669 à  $t_5$  et diminue en suite jusqu'à 0,009 à  $t_7$ . Les valeurs des absorptions maximales ainsi que leurs longueurs d'onde sont données dans le tableau suivant :

Temps	$t_0 = 0\text{min}$	$t_1 = 15\text{min}$	$t_2 = 30\text{min}$	$t_3 = 1\text{h}$	$t_4 = 2\text{h}$	$t_5 = 3\text{h}$	$t_6 = 4\text{h} : 30$	$t_7 = 24\text{h}$
Abs max	0,0295	0,0535	0,0540	0,0596	0,0625	0,0669	0,044	0,009
$\lambda(\text{nm})$	656 nm	662nm	663 nm	670nm	668nm	665nm	669nm	667nm

On remarque que les absorptions maximales ne diffèrent pas d'une manière très remarquable et que les longueurs d'onde des max varient dans un intervalle étroit. Cela nous permet de dire que l'ion  $Cl^-$  est stable dans le méthanol, mais moins stable que l'ion  $Co^{+2}$ .

## 3. Mélange de $Co^{+2}$ et $Cl^-$ :

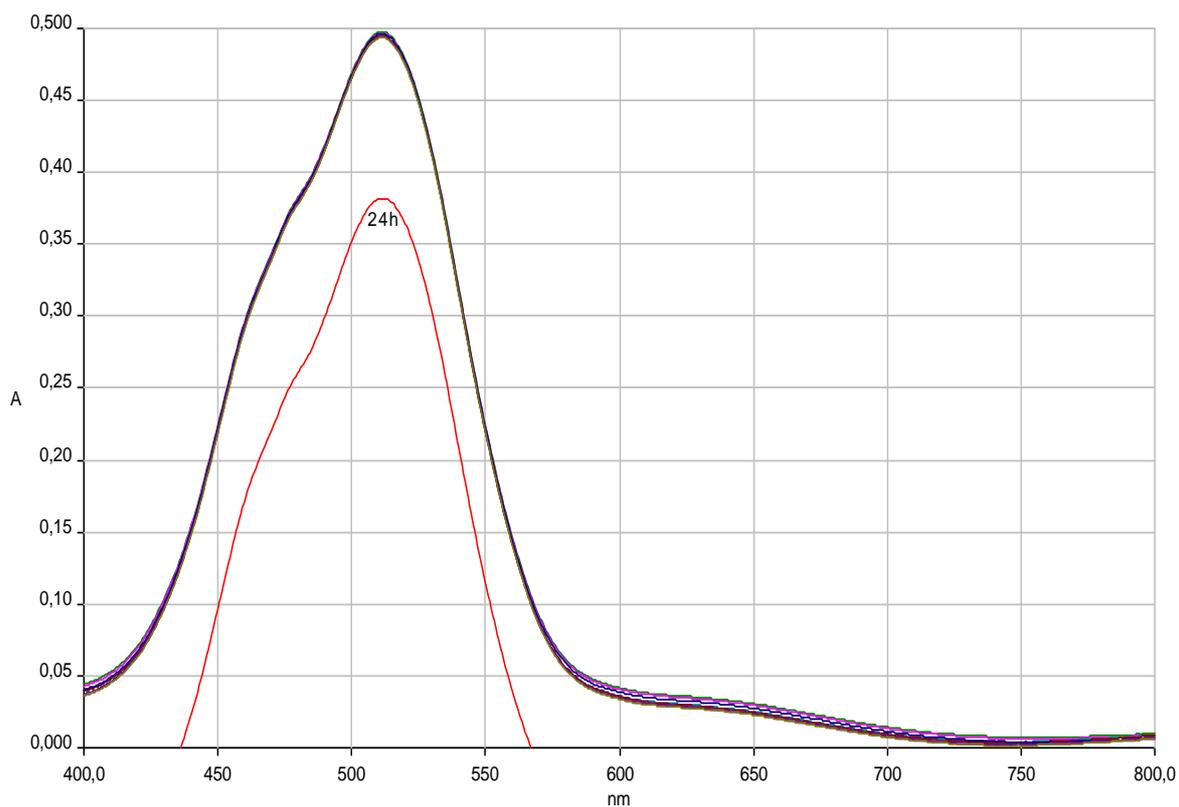
L'étude d'absorption d'une solution de  $Co^{+2} 2.10^{-2}\text{M} + Cl^- 0,5 \text{ M}$  dans le méthanol au cours du temps [figure (II.15)] montre que tous les spectres ont leurs maximums à la même longueur d'onde (675 nm). Les intensités des maximums changent au cours du temps dans le

même mélange allant de 0,6564 à 0,8210. Les valeurs des absorptions maximales sont données dans le tableau suivant :

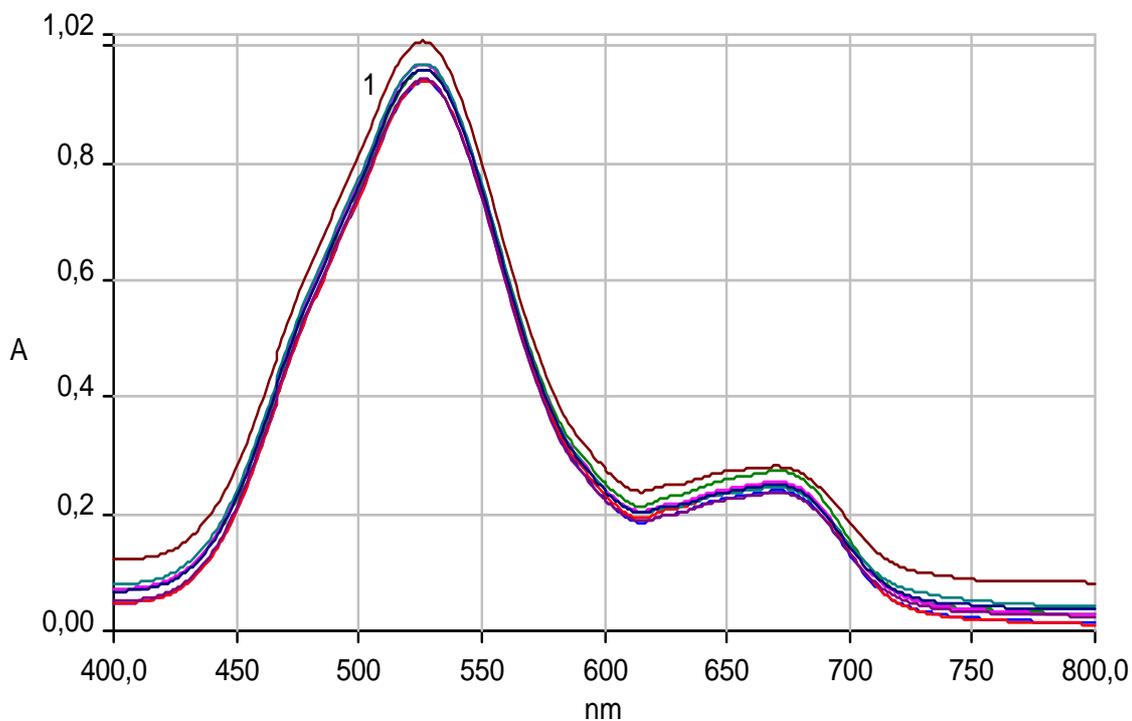
Temps	t <sub>0</sub> =0 min	t <sub>1</sub> = 15min	t <sub>2</sub> =30min	t <sub>3</sub> =1h	t <sub>4</sub> = 2h	t <sub>5</sub> = 3h	t <sub>6</sub> =4h :30	t <sub>7</sub> = 24h
Abs max	0,7734	0,6986	0,8083	0,8178	0,6584	0,7557	0,8210	0,6564

On remarque que les spectres gardent la même allure que celle du mélange à t<sub>0</sub>. La différence d'absorption est remarquable mais elle n'est pas très importante. Cela nous permet de dire que le mélange, on sous-entend le complexe (ou les complexes) formé(s), est pratiquement stable dans le méthanol.

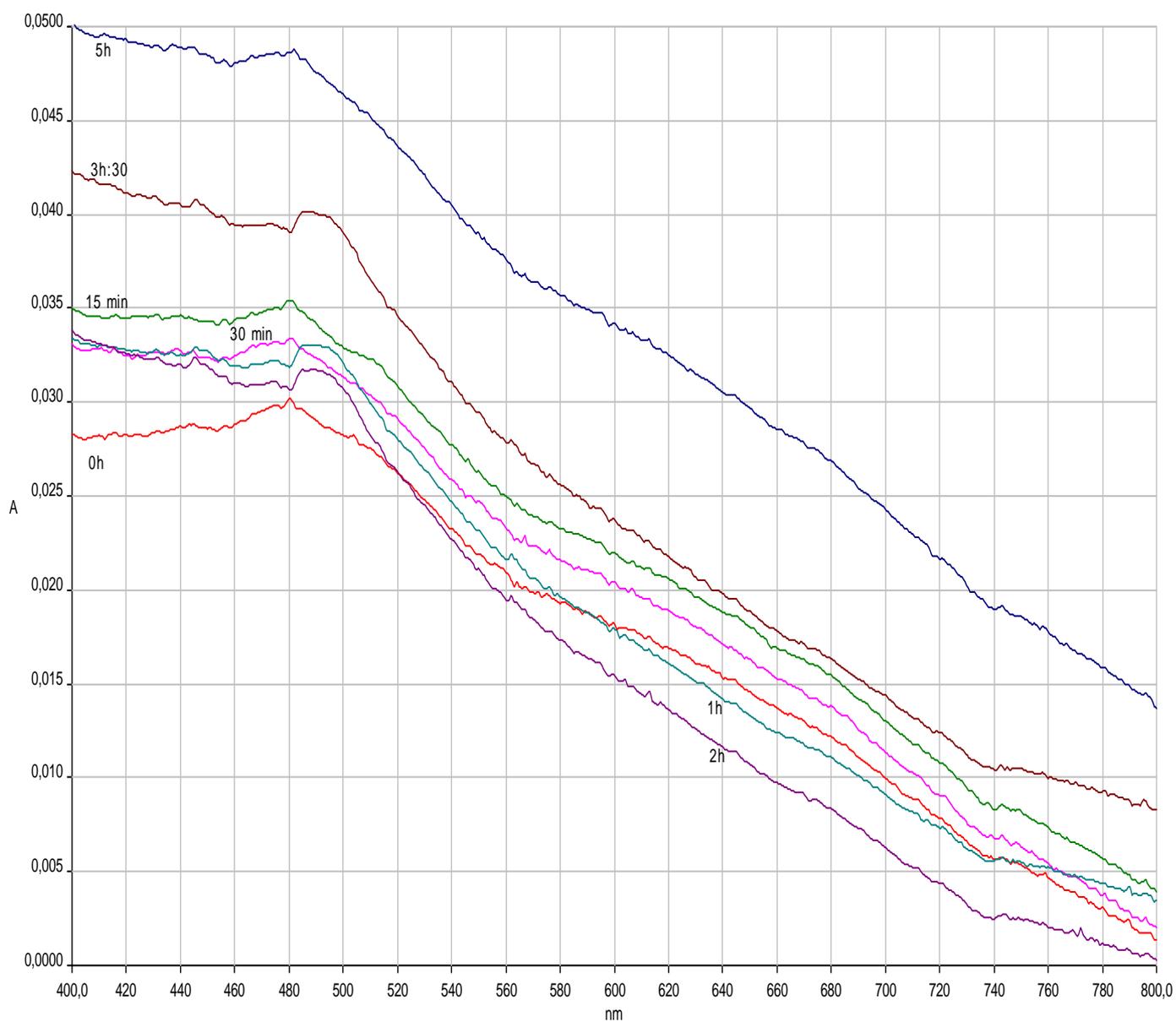
Dans l'étude cinétique des trois cas de solutions précédents, selon la relation de Beer Lambert ( $A = \epsilon \cdot l \cdot C$ ) et puisque les dimensions des cuves sont constantes et le coefficient d'extinction molaire est constant pour la même solution, le petit changement dans l'intensité d'absorption peut être attribué aux faibles variations des concentrations, vu que le méthanol est un peu volatil à l'air ambiant, le fait de laisser les solutions dans les cuves 24h et leur transvasions pendant les mesures, les concentrations des solutions changent légèrement en perdant une quantité du solvant, bien que faible mais elle influe sur l'absorption puisqu'on travaille avec des concentrations moyennement faibles et avec des petits volumes.



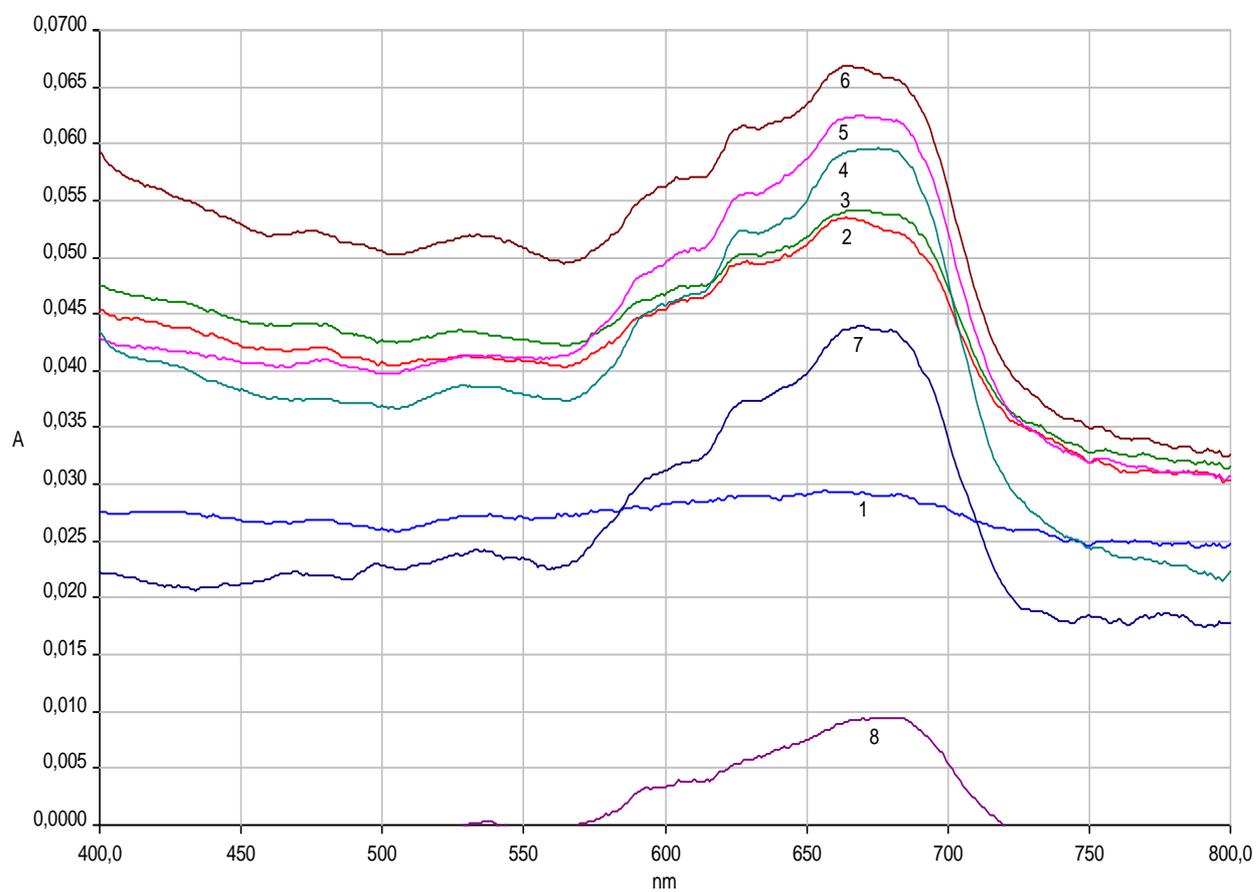
**Figure(II.11)** : Spectres d'absorption d'une solution de  $\text{Co}^{+2}$  en milieu aqueux pendant 24h dans le Vis.  $l_{\text{cellule}}=1\text{cm}$ . La référence est l'eau.



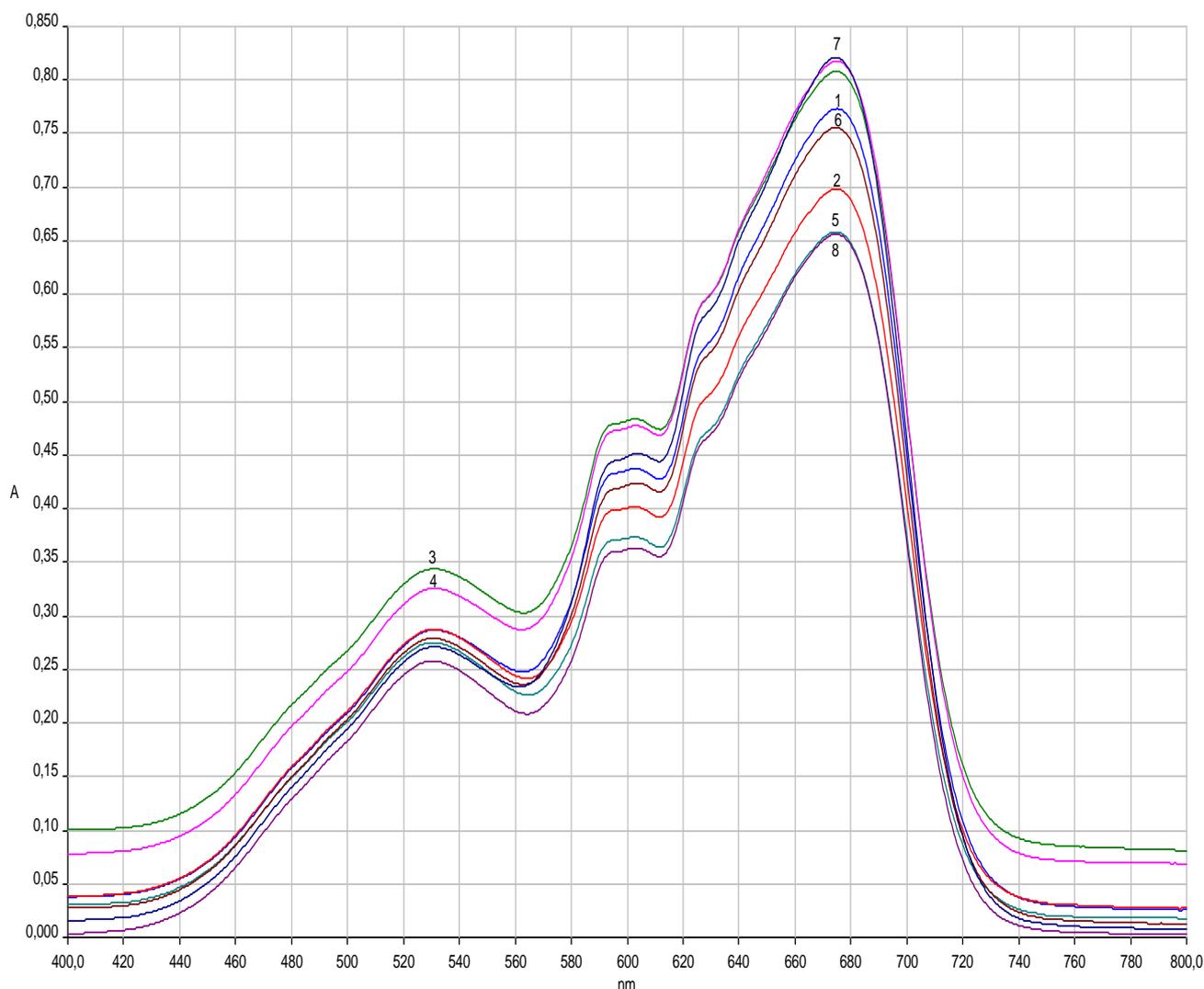
**Figure(II.12)** : Spectres d'absorption d'une solution de  $\text{Co}^{+2}$  en milieu méthanolique pendant 24h dans le Vis.  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-1}\text{M}$ . La référence est le MeOH. 1/après 3h.



**Figure(II.13):** Spectres d'absorption d'une solution de  $\text{Cl}^-$  en milieu aqueux pendant 24h.  $[\text{Cl}^-] = 2\text{M}$ .  $l_{\text{cellule}} = 1\text{ cm}$ . La référence est l'eau.



**Figure(II.14)** : Spectres d'absorption d'une solution de Cl<sup>-</sup> en milieu méthanolique dans le Vis. [Cl<sup>-</sup>] = 1M. La référence est le MeOH. 1/0 min ; 2/15 min ; 3/30 min ; 4/1h ; 5/2h ; 6/3h ; 7/4h: 30min ; 8/24h.



**Figure(II.15) :** Spectres d'absorption d'une solution de  $\text{Co}^{+2}$  - LiCl en milieu méthanolique dans le Vis.  $[\text{Co}^{+2}] = 2.10^{-2}$  M.  $[\text{Cl}^-] = 0,5$  M. La référence est le MeOH. 1/0 min ; 2/15min ; 3/30min ; 4/1h ; 5/2h ; 6/3h ; 7/4h ; 8/24h.

Pour mieux expliquer l'évolution cinétique, nous avons tracé les courbes des valeurs d'absorbance en fonction du temps à différentes longueurs d'onde pour trois solutions ( $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Co}^{+2} + \text{Cl}^-$ ) dans le méthanol.

### 1. Le cobalt :

La figure (II.16) page (87) nous montre les courbes d'absorption d'une solution méthanolique de  $\text{Co}^{+2}$   $10^{-1}$  M en fonction du temps  $A = f(t)$ , à différentes longueurs d'onde  $\lambda$  : 400 ; 530 ; 650 et 750 nm.

Pour  $\lambda = 400$  nm, on remarque bien que la valeur de l'absorption augmente de 52% après 60 min et de 73% après 120 min et dépasse les 100% après 180 min. l'absorption diminue en suite et se stabilise après 24h.

Pour  $\lambda = 530$  nm, la variation de l'absorption ne dépasse pas 3% pour les 120 min et arrive à 7% après 180 min et se stabilise en revenant à la valeur initiale ( $t = 0$  min) après 24h. C'est la longueur d'onde du maximum d'absorption pour le  $\text{Co}^{+2}$ .

Pour  $\lambda = 650$  nm, la valeur maximale de variation d'absorption est de 20% après 180 min et diminue en suite pour revenir à l'absorption initiale à  $t = 0$  min.

Pour  $\lambda = 750$  nm, l'augmentation d'absorption est de 66% après 120 min, dépasse nettement les 100% après 180 min, diminue en suite après 270 min et se stabilise jusqu'à 24h.

On peut dire que pour l'ensemble des longueurs d'onde choisies le maximum de variation d'absorption est atteint après 3 heures, donc le  $\text{Co}^{+2}$  montre une certaine instabilité dans cette gamme de temps mais il se stabilise ensuite (après 270 min allant à 24h). C'est vrai que pourcentage d'absorption est parfois très grand mais vu qu'on parle de très faibles absorptions (de l'ordre de  $10^{-2}$ ) cette augmentation reste acceptable et n'influe pas sur l'absorption des bandes significatives et c'est ce qu'on a eu effectivement avec la bande à 530 nm où la variation n'a pas dépassé 7%. Cela nous permet de dire que le  $\text{Co}^{+2}$  est stable dans le méthanol ce qui confirme les résultats des spectres expérimentaux enregistrés dans l'étude cinétique [ figure (II.12) ] page (81).

## 2. Le chlorure :

La figure (II.17) page (88), présente les courbes d'absorption en fonction du temps  $A=f(t)$  d'une solution méthanolique de  $\text{Cl}^-$  1M à différentes longueurs d'onde  $\lambda = 400 ; 500$  et 650 nm.

Pour  $\lambda = 400$  nm on remarque une augmentation d'absorption en valeur double après seulement 15 min puis elle diminue et augmente une deuxième fois avec un rapport de 2,14 après 180 min puis revient à la valeur principale et continue sa diminution même après les 24h, pour atteindre des valeurs d'absorption négatives.

Pour  $\lambda = 500$  nm on a presque les mêmes variations précédentes avec un rapport de 1,93 après 180 min. on remarque en suite une chute d'absorption à des valeurs négatives.

Pour  $\lambda = 600$  nm, on a un rapport de variation maximum égal à 2,18 après 180 min suivie d'une chute d'absorption avec un rapport de diminution de 3,86 après 24h.

Ces courbes nous montrent que le chlorure est moyennement stable dans le méthanol et il présente une instabilité importante par rapport au cobalt (II) ; ce qui confirme les résultats des spectres enregistrés de l'étude cinétique de  $\text{Cl}^-$  [ figure (II.14)] page (83).

### 3. Le mélange $\text{Co}^{+2}$ - $\text{Cl}^-$ :

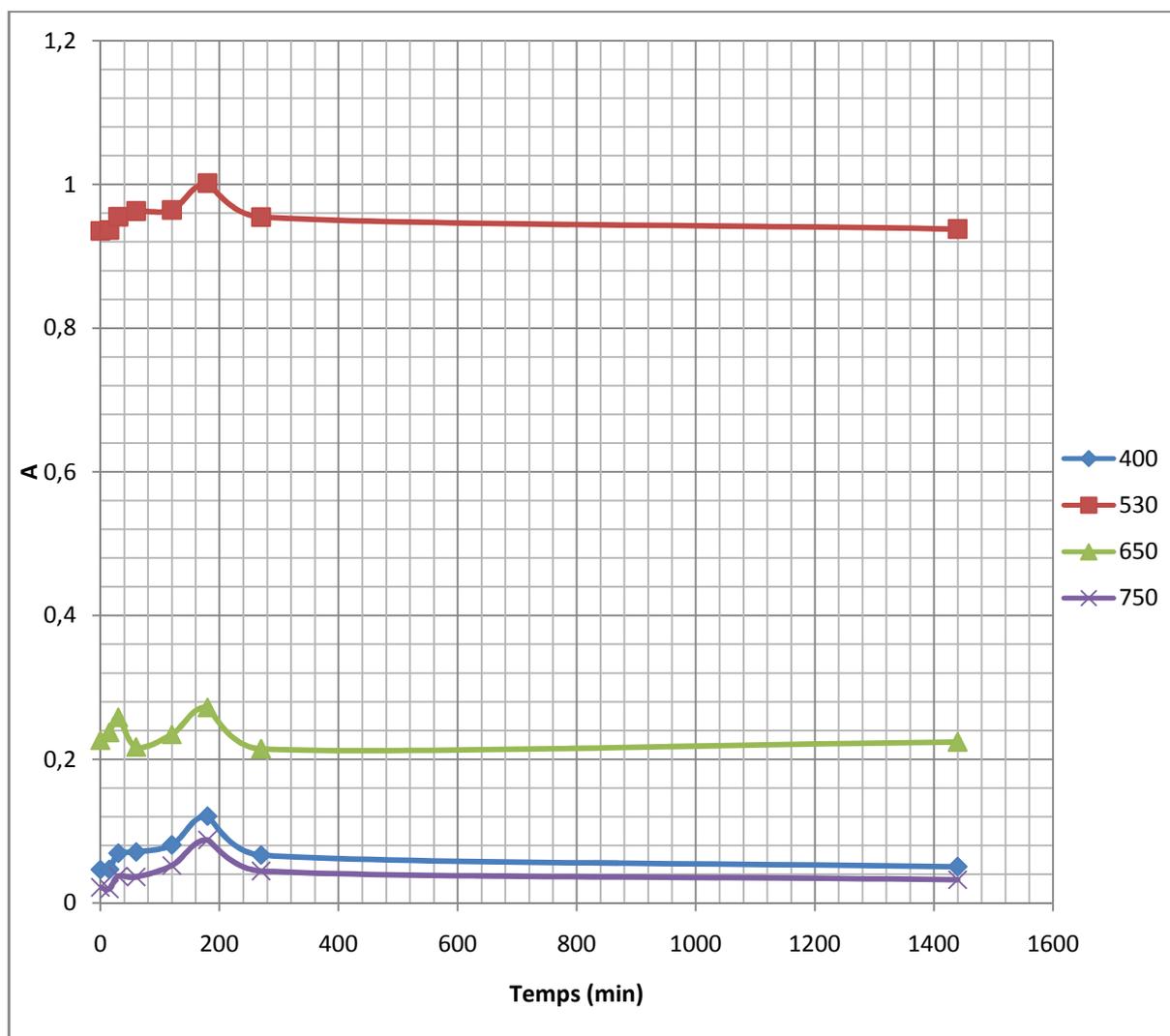
La figure ( II.18) page (89), montre les courbes de la variation de l'absorption en fonction du temps  $A = f(t)$  d'un mélange de  $10^{-1}$  M en  $\text{Co}^{+2}$  et de 1M en  $\text{Cl}^-$  dans le méthanol.

On remarque bien que ces courbes gardent pratiquement la même allure pour toutes les longueurs d'onde choisies la différence étant dans l'intensité d'absorption correspondant à la longueur d'onde où l'absorption maximale est à 680 nm (bande caractéristique du complexe(s) formé(s) ) et aux changements de concentration par effet de volatilité de solvant et de dégradation photochimique.

Pour la bande à 680 nm, l'absorption varie dans un intervalle de 0,15 pour une absorption maximale de 0,8201. Cela nous montre que le chlorocomplexe(s) de cobalt(II) n'est pas assez stable dans le méthanol.

**Tableau (II.11):** Valeurs des absorbances de la solution de Cobalt (II) en fonction du temps à différentes longueurs d'onde.

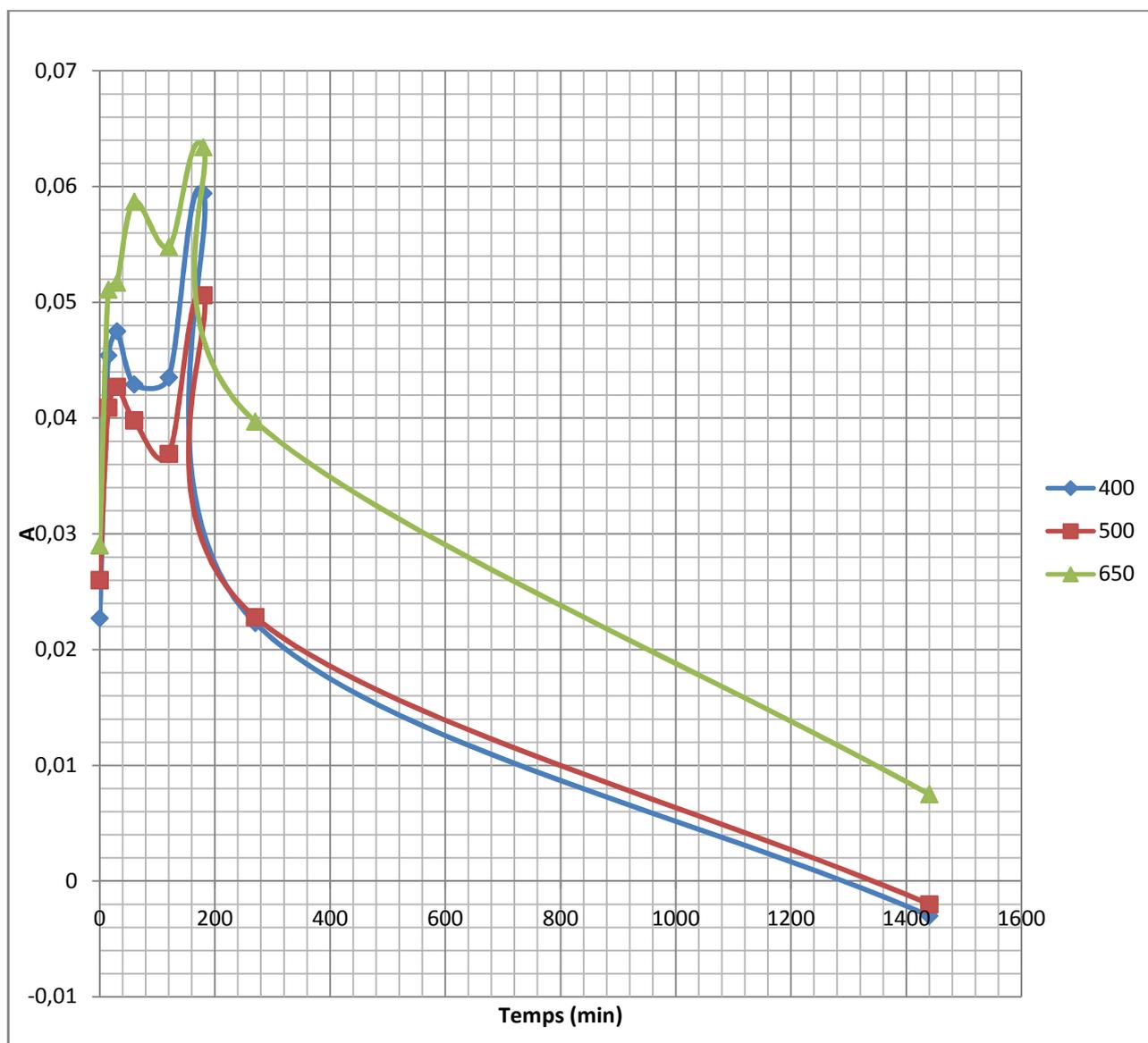
Temps(min)	$t_0=0$	$t_1=15$	$t_2=30$	$t_4=60$	$t_5=120$	$t_6=180$	$t_7=270$	$t_8=1440$
400	0,0465	0,0467	0,0692	0,0711	0,0809	0,121	0,0668	0,0506
530	0,9353	0,9364	0,9549	0,9629	0,9646	1,0018	0,9547	0,938
650	0,2267	0,2377	0,2587	0,2173	0,2349	0,2724	0,2147	0,2243
750	0,0219	0,0196	0,0374	0,0364	0,0522	0,0879	0,0447	0,0326



**Figure (II.16) :** Absorption de la solution méthanolique de cobalt (II) en fonction du temps aux longueurs d'onde ( $\lambda$ ) : 400 ; 530 ; 650 et 750 nm.  $A = f(t)$ .

**Tableau (II.12) :** Valeurs des absorbances de la solution de chlorure en fonction du temps à différentes longueurs d'onde.

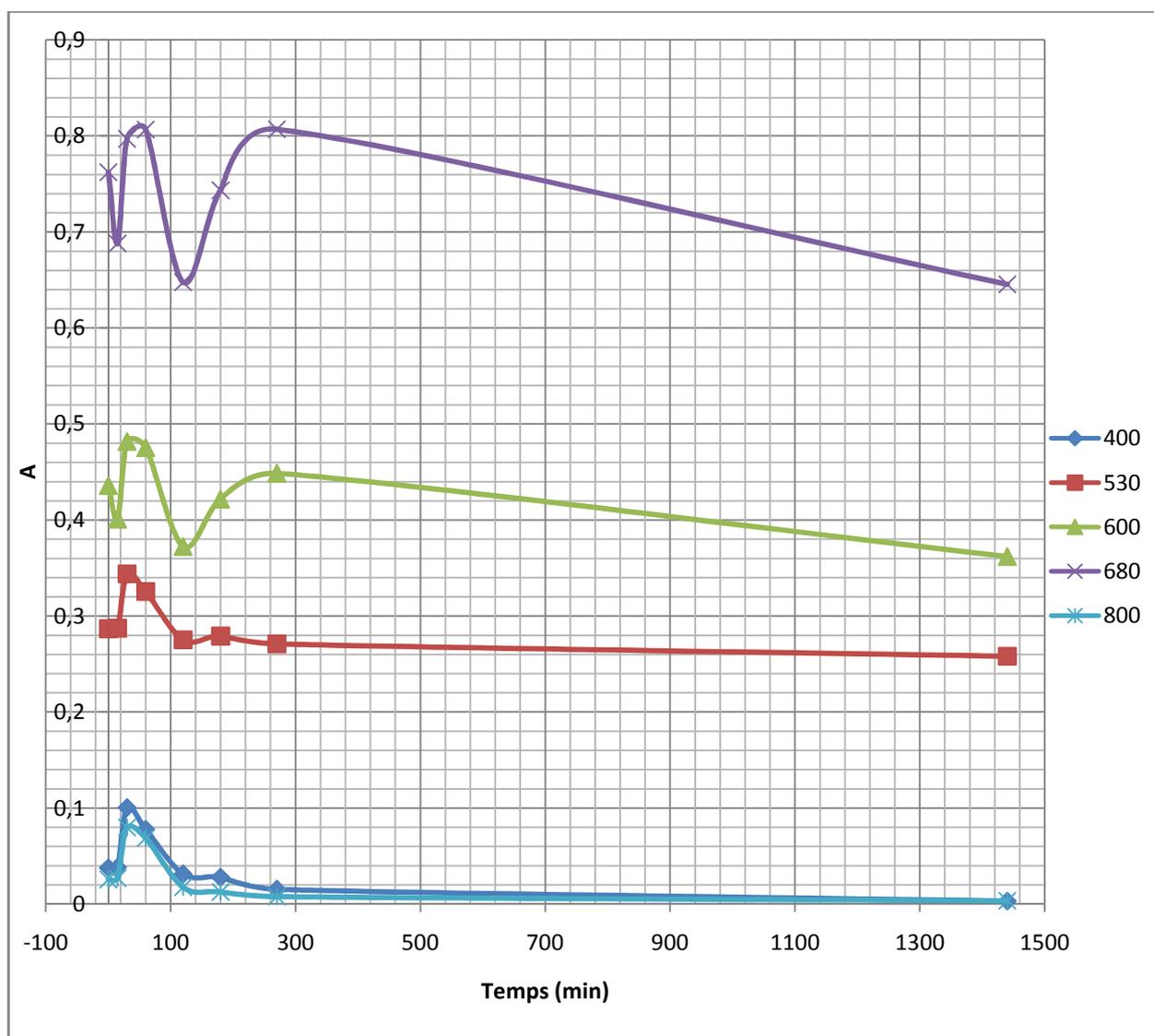
Temps(min)								
$\lambda$ (nm)	$t_0=0$	$t_1=15$	$t_2=30$	$t_3=60$	$t_4=120$	$t_5=180$	$t_6=270$	$t_7=1440$
400	0,0227	0,0454	0,0475	0,0429	0,0435	0,0594	0,0223	-0,003
500	0,026	0,0409	0,0427	0,0398	0,0369	0,0506	0,0228	-0,002
650	0,029	0,0511	0,0517	0,0587	0,0548	0,0634	0,0397	0,0075



**Figure (II.17):** Absorption de la solution méthanolique de chlorure (Cl<sup>-</sup>) en fonction du temps aux longueurs d'onde ( $\lambda$ ) : 400 ; 530 et 600 nm.  $A = f(t)$

**Tableau (II.13):** Valeurs des absorbances de la solution de mélange  $\text{Co}^{+2} - \text{Cl}^-$  en fonction du temps à différentes longueurs d'onde.

Temps	Absorbance								
	$\lambda(\text{nm})$	$t_1= 0$	$t_2= 15$	$t_3= 30$	$t_4= 60$	$t_5= 120$	$t_6= 180$	$t_7= 270$	$t_8= 1440$
400		0,0379	0,0384	0,1007	0,078	0,0312	0,028	0,0153	0,0032
530		0,2868	0,2874	0,3439	0,3256	0,2753	0,2792	0,271	0,2582
600		0,4358	0,4008	0,4818	0,4755	0,3725	0,4218	0,4486	0,362
680		0,7622	0,688	0,797	0,8066	0,6477	0,7434	0,8071	0,6456
800		0,0257	0,0272	0,0799	0,0688	0,0176	0,0127	0,0079	0,0036



**Figure (II.18) :** Absorption de la solution méthanolique de  $\text{Co}^{+2} - \text{Cl}^-$  en fonction du temps aux longueurs d'onde ( $\lambda$ ) : 400 ; 530 ; 650 et 750 nm.  $A = f(t)$ .

### c) Séries finales :

#### Dans l'eau :

Les spectres expérimentaux des mélanges de  $\text{Co}^{+2} - \text{Cl}^-$  de différentes concentrations en métal et en ligand sont donnés dans la [figure (II.19)] page (94). Ils montrent que pour toutes les concentrations en métal et en ligand l'allure du spectre est la même que pour celle du métal seul dans le solvant, montrant ainsi l'absence de chlorocomplexes dans l'eau. Le même résultat est remarqué avec le Mn [73].

Du fait de la solubilité importante de LiCl dans l'eau, on a remarqué que l'absorption est très faible dans le milieu aqueux, et qu'il nous faut une grande quantité de LiCl pour avoir une absorption significative de formation de complexe.

#### Dans le méthanol :

Les mesures expérimentales ont été effectuées dans un large domaine (UV-Vis-Proche IR) avec les concentrations suivantes :

$$[\text{Co}^{+2}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{M} \quad ; \quad 0,01 \text{M} \leq [\text{Cl}^-] \leq 1 \text{M} \quad \text{dans l'UV} ;$$

$$[\text{Co}^{+2}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{M} \quad ; \quad 0,1 \text{M} \leq [\text{Cl}^-] \leq 1 \text{M} \quad \text{dans le Vis};$$

$$[\text{Co}^{+2}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{M} \quad ; \quad 0,05 \text{M} \leq [\text{Cl}^-] \leq 1,8 \text{M} \quad \text{dans le PIR.}$$

Dans ces conditions la formation de complexes polynucléaires est négligeable, et seule la formation de complexes monomoléculaires, est envisagée et prise en considération pendant les calculs mathématiques.

Les réactions de formation de complexes divalents avec les halogènes, ont été étudiées dans le DMF [18-20, 75,76] et dans le NMF [21], dans leur mélange [6] dans le DMSO et CP [9]. Les études faites sur le Cu(II) ont montré la présence de 4 complexes mononucléaires sauf pour le DMSO et DMF où le dichlorocomplexe est absent ainsi ils ont établi la relation avec la constante diélectrique du solvant [49, 55] le même travail est fait pour le Ni(II) dans DMF, DMSO et PC [78]. Gutmann et al [3-5] ont fait une étude quantitative des complexes de Co(II), Ni(II) et Cu(II) dans différents solvants. Une étude cristallographique et spectroscopique des halogéno-complexes de Co(II) montre que la structure de  $\text{CoCl}_2$  peut être soit octaédrique soit tétraédrique [1]. La constante de stabilité des chlorocomplexes de cobalt (II) avec triphénylphosphine dans le butanol, DMF et AN, est déterminée par Djekic et al [79]. Hirose [80] a donné une approche pour déterminer  $\beta_j$  en

combinant les méthodes spectroscopiques et titration. Les R-X sont aussi utilisés pour la caractérisation des complexes de Co(II) [81]. Les résultats de chlorocomplexes de Co(II) dans l'éthanol et le propan-2-ol [82], avec les bases de schiff dans différents solvants [83] sont aussi donnés Avec les thiocyanate Mustayeen Khan et al [84] ont prouvé la présence de 2 complexes, Silber et Murguia [85] ont reporté la présence de 4 complexes dans l'eau et dans le méthanol, Ishiguro et Ozutsumi l'ont fait dans le DMF [86]. Cependant, Bjerrum [87] et Waki et Miazaki [88] étaient capable de déterminer seulement un seul complexe dans les solutions aqueuses et cela avec une faible intensité. Dans les solvants organiques les constantes de stabilité ont une grande valeur [84]. les études sont étendues dans les fontes des sels inorganiques [89,90], dans l'acétamide fondu [91], dans le tétrahydrate de nitrate de Ca [92] de tétrahydrate de nitrate de Ca-acétamide [93] et dans les fontes des nitrates d'ammonium – acétamide [94].

#### 1) Dans l'UV :

Pour obtenir des absorbances qui vérifient la loi de Beer Lamber on a utilisé une concentration de  $2.10^{-3}M$  en  $Co^{+2}$ . Les spectres des solutions de la série choisie avec le méthanol seul comme référence sont représentés dans la figure(II.20) page(102).

L'ion  $Co^{+2}$  libre solvaté a un minimum à 205nm [95]. Nous remarquons que  $Co^{+2}$  libre présente un pic à 203 nm suivi par une bande centrée vers 220 nm L'addition progressive de  $Cl^-$  provoque le déplacement bathochrome du pic et de la bande avec une augmentation significative dans l'intensité d'absorption.

Dans le cas où la référence utilisée est la solution de  $2.10^{-3}M$  en  $Co^{+2}$  dans le méthanol, les spectres sont donnés dans la figure(II.21). L'addition des ions chlorure provoque l'apparition d'un pic à 203 nm. L'absorption augmente significativement en augmentant la concentration de  $Cl^-$  où on remarque un effet bathochrome jusqu'à 207 nm pour ce pic. Un maximum de faible intensité à 220 nm qui se déplace vers les grandes longueurs d'onde impliquant la formation du premier complexe  $CoCl^+$  [95]. Pour une concentration en  $Cl^-$  égale à 0,4M, on distingue deux absorptions ; la première vers 205 nm et la deuxième avec un maximum à 235 nm indiquant la formation du 3<sup>ème</sup> complexe  $CoCl_3^-$ . Si le nombre de coordination de l'ion métallique de coordination 6 et 4 pour  $[CoCl]^+$  et  $[CoCl_3]^-$  respectivement, est pris en considération, le nombre de coordination diminue pendant la

réaction  $[\text{CoCl}]^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{CoCl}_3]^-$  et 4 molécules de solvant désolvatent simultanément l'ion métallique[6].

## 2) Dans le Visible :

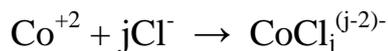
La figure (II.22) montre les spectres expérimentaux d'une série de 12 solutions méthanoliques du chlorure de cobalt(II) dans le Vis, avec l'utilisation du méthanol seul comme référence. K. Fujii et al ont trouvé que le  $\text{Co}^{+2}$  et  $\text{CoCl}^+$  présentent des bandes faibles vers 450-600nm typiques pour la coordination 6 du Co(II) et  $\text{CoCl}_2$ . Tandis que  $\text{CoCl}_3^-$  et  $\text{CoCl}_4^{2-}$  présentent une forte absorption vers 600-700nm typique pour la coordination 4 [6]. Eleni K. Efthimiadou [96] et al ont trouvé une bande à 565nm ( $\epsilon = 50\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) attribuée à la transition d-d est trouvée comme prévue pour les complexes de  $\text{Co}^{+2}$  octaédriques distordus à haut spin [97] et pour une série de complexes de quinolone de  $\text{Co}^{2+}$  octaédrique distordus à haut spin [98-102], Une autre bande est observée à 430 nm ( $\epsilon = 160\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) assignée au transfert de charge  $\text{L} \rightarrow \text{M}$  [100-102]. Selon Jelena Savovic et al, la solution initiale de chlorure de Co(II) présente un maximum à 545nm et une inflexion à 640 nm.

En ce qui nous concerne nous remarquons que le  $\text{Co}^{+2}$  solvaté ou non complexé présente un maximum à 526 nm d'une absorption faible à moyenne, caractéristique de la structure octaédrique de  $\text{Co}^{+2}$  ( $\text{Co}(\text{solv})_6^{+2}$ ) et correspondant à la transition électronique  $[^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})]$ [103]. Ce pic est accompagné par une bande large de faible intensité entre 620 nm et 720 nm. L'addition de faibles quantités des ions chlorure provoque un léger déplacement bathochrome de la bande de  $\text{Co}^{+2}$  solvaté non complexé avec une légère augmentation d'absorption. Ces changements indiquent la formation du premier chloro-complexe.

L'addition des ions chlorure provoque le changement de couleur du rose vers du bleu qui s'intensifie progressivement avec l'augmentation de la concentration de  $\text{Cl}^-$ . Pour des concentrations en  $\text{Cl}^-$  :  $0,1\text{mol/L} < [\text{Cl}^-] < 0,7\text{mol/L}$ , on remarque bien deux bandes d'absorption, l'une centrée à 600 nm et l'autre très large à 674 nm indiquant la présence de deux chloro-complexes : le mono  $[\text{CoCl}]^+$  et le di-chloro-complexe  $[\text{CoCl}_2]$ . Il est clair que cette dernière bande entre 620nm et 720 nm englobe un chevauchement de deux absorptions(ou plus) Après une étude quantitative en solution, plusieurs auteurs tels que Katzin[104], Fine[105] et Cotton[14], ont révélé la formation de 2 complexes en solution d'une géométrie tétraédriques avec l'absence de tétrachlorocobaltate. A partir d'un rapport

(ligand/métal) de 35 c.à.d. d'une concentration en  $\text{Cl}^-$  égale à 0,7 mol/L, on distingue clairement trois bandes d'absorption, un max à 600 nm ; à 627 nm et le troisième à 674 nm. Cela indique la présence de 3 chloro-complexes en solution  $[\text{CoCl}]^+$  ;  $[\text{CoCl}_2]$  et  $[\text{CoCl}_3]^-$ . Selon Wendling and Benali- Baitich [106],  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  est formé mais il ne dépasse pas 2,5% même dans des solutions concentrées.

Les complexes en question, sont le produit de la réaction de complexation successive de l'ion central  $\text{Co}^{+2}$  avec le ligand  $\text{Cl}^-$ . On peut exprimer ces réactions par l'équilibre suivant:



Les spectres expérimentaux des solutions méthanoliques du chlorure de cobalt(II) dans le Vis, avec l'utilisation du méthanol +  $\text{Co}^{+2} 2.10^{-2}\text{M}$  comme référence sont représentés dans la figure (II.23) page (105). L'utilisation de la solution méthanolique de  $\text{Co}^{+2}$  dans la référence et de la même concentration que celle contenue dans les 12 solutions de la série choisie, traduit l'absence de la bande d'absorption caractéristique du cobalt solvate non complexé à 526 nm. Pour la région entre 560 nm et 720 nm, les spectres suivent la même évolution que celle des spectres précédents de la figure(II.22).les maximums vers 590 nm et 675 nm indiquent la présence du 3<sup>ème</sup> complexe  $[\text{CoCl}_3]^-$  [95].

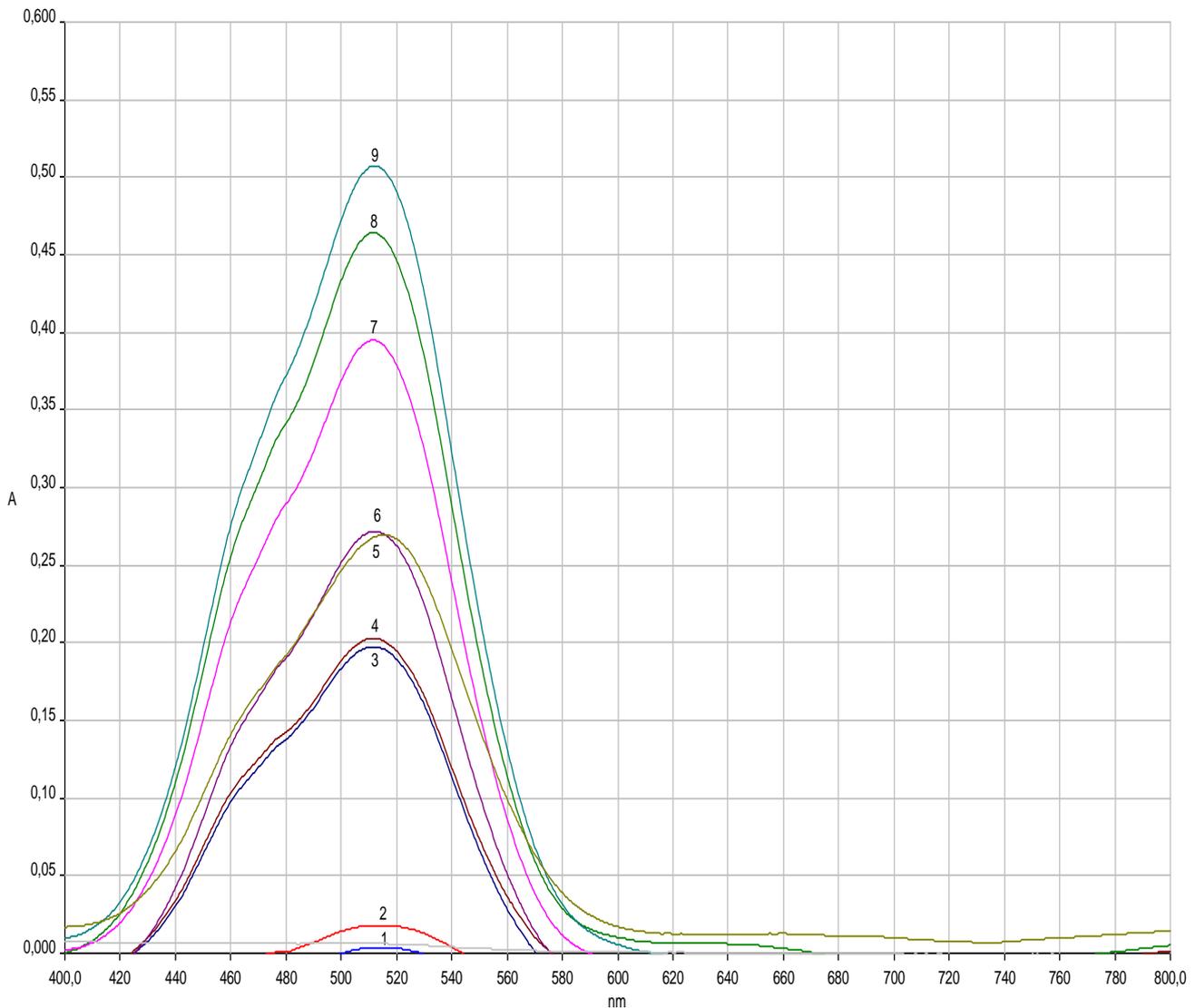
Par conséquent, les résultats spectrophotométriques de la complexation en milieu méthanolique dans le Vis, révèlent la formation successive de trois chloro-complexes :  $[\text{CoCl}]^+$  ;  $[\text{CoCl}_2]$  et  $[\text{CoCl}_3]^-$ . Par contre Zeltman [107] et Bjerrum [108], ont rapporté la présence de 4 complexes  $[\text{CoCl}]^+$ ,  $[\text{CoCl}_2]$ ,  $[\text{CoCl}_3]^-$  et  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  dans quelques solvants dipolaires aprotiques ce qui explique leur absence dans les autres solvants [109], d'où l'importance de l'étude de l'influence du solvant dans la complexation des métaux de transitions.

#### Dans le PIR :

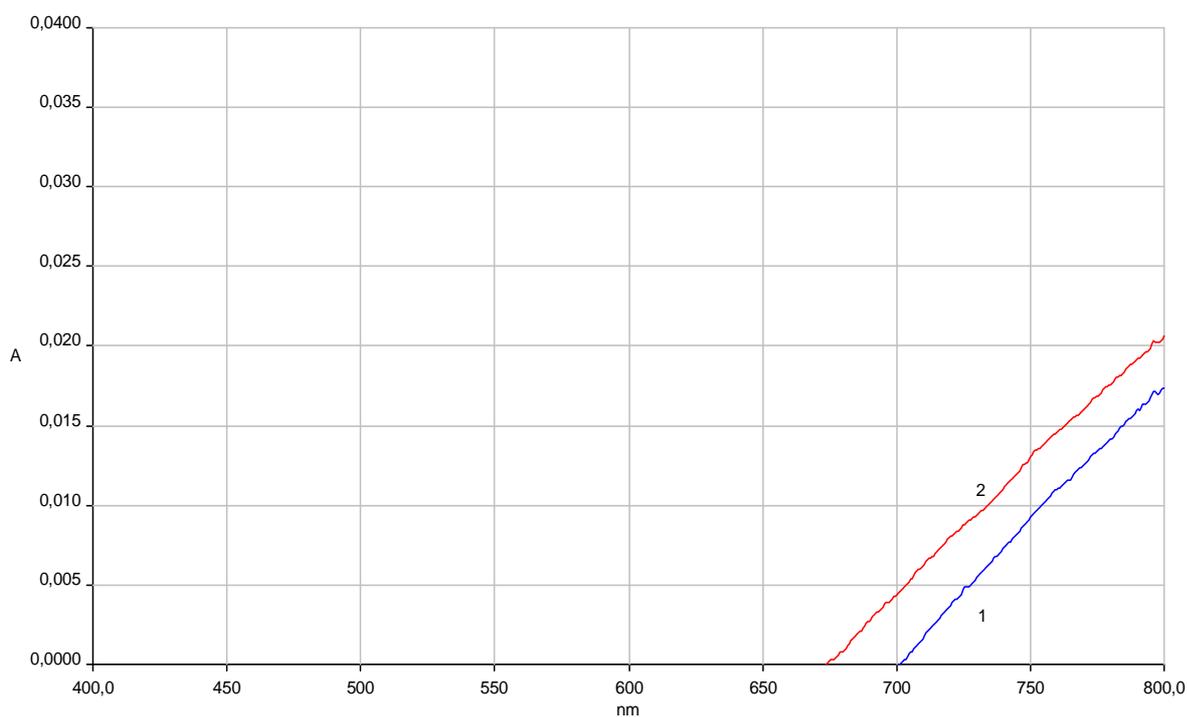
La figure (II.24) montre les spectres enregistrés des solutions méthanoliques des mélanges  $\text{Co}^{+2} - \text{LiCl}$  dans la région du proche IR on utilisant le méthanol seul comme référence, nous remarquons que  $\text{Co}(\text{MeOH})_6^{+2}$  présente une large bande de faible intensité entre 1200 nm et 1400 nm et un maximum à 1450 nm. L'addition de  $\text{Cl}^-$  provoque un changement du spectre avec un certain déplacement bathochrome des maximums et une augmentation de l'absorbance.

Dans le cas où nous avons utilisé le méthanol +  $\text{Co}^{+2} 5.10^{-2}\text{M}$  comme référence [figure (II.25)] , nous remarquons la disparition des spectres des trois premières solutions

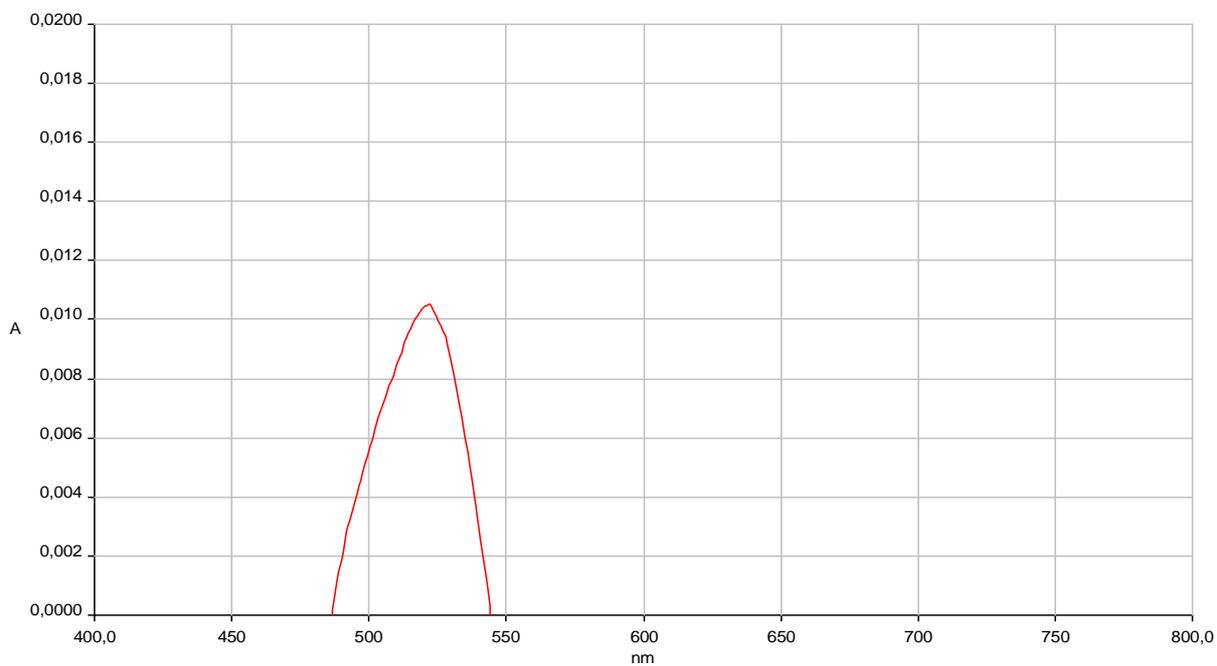
( $[\text{Cl}^-] = 0 ; 5 \cdot 10^{-2}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ ) à cause de l'existence du cobalt avec la même concentration dans la référence et la faible concentration de  $\text{Cl}^-$  qui n'a pas influé sur l'absorption et par suite pas de formation de complexes. Pour des concentrations en  $\text{Cl}^-$  supérieures ou égales à  $0,5 \text{ M}$ , nous remarquons l'augmentation de l'intensité de la bande située entre  $1280 \text{ nm}$  et  $1400 \text{ nm}$  avec le déplacement bathochrome qu'elle subisse. L'absence des points isobestiques pour les solutions de faibles concentrations en  $\text{Cl}^-$  rend difficile l'interprétation à la présence du premier et du deuxième complexe à des concentrations bien déterminées. Néanmoins, cette absence peut nous indiquer que le premier complexe  $\text{CoCl}^+$  est très instable.



**Figure (II.19) :** Spectres d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  en milieu aqueux dans le Vis.  $l_{\text{cellule}} = 1 \text{ cm}$  La référence est l'eau. 1/  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-2} \text{M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{M}$ ; 2/  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-2} \text{M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{M}$ ; 3/  $[\text{Co}^{+2}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ ; 4/  $[\text{Co}^{+2}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 0$ ; 5/  $[\text{Co}^{+2}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$  + le reste  $[\text{Cl}^-] = 4 \text{M}$ ; 6/  $[\text{Co}^{+2}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{M}$ ; 7/  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-1} \text{M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{M}$ ; 8/  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-1} \text{M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 0$ ; 9/  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-1} \text{M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{M}$ .



**Figure (II.19.a):** Spectres d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$ -LiCl en milieu aqueux dans le Vis.  
 $l_{\text{cellule}} = 1 \text{ cm}$ . La référence est l'eau+  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-2} \text{ M}$ . 1/  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-2} \text{ M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ M}$  ;  
 2/  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-2} \text{ M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$ .



**Figure(II.19.b) :** Spectres d'absorption d'une solution de  $\text{Co}^{+2}$  en milieu aqueux dans le Vis.  
 $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-1} \text{ M}$ .  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$ .  $l_{\text{cellule}} = 1 \text{ cm}$ . la référence est l'eau +  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-1} \text{ M}$ .

**Tableau (II. 14) :** Absorptions des mélanges dans le méthanol dans le Vis.  $[Co^{+2}] = 2 \cdot 10^{-2}M$ ,  $[Cl^-]$  varie de 0,1M à 1M, la référence est le méthanol

$\lambda$	L'absorbance des mélanges											
	0,1M	0,2 M	0,3 M	0,4M	0,5M	0,6M	0,7M	0,75M	0,8M	0,85M	0,9M	1M
400	0,0092	0,0056	0,0448	0,0226	0,0208	0,0223	0,0229	0,0458	0,0394	0,0107	0,0378	0,0280
410	0,0099	0,0060	0,0454	0,0229	0,0211	0,0225	0,0236	0,0460	0,0399	0,0110	0,0385	0,0282
420	0,0114	0,0075	0,0465	0,0246	0,0227	0,0237	0,0250	0,0477	0,0416	0,0124	0,0401	0,0291
430	0,0155	0,0120	0,0506	0,0296	0,0278	0,0286	0,0298	0,0523	0,0460	0,0173	0,0449	0,0337
440	0,0249	0,0218	0,0599	0,0397	0,0376	0,0385	0,0396	0,0618	0,0552	0,0269	0,0545	0,0433
450	0,0404	0,0387	0,0755	0,0570	0,0540	0,0550	0,0557	0,0762	0,0709	0,0421	0,0686	0,0576
460	0,0647	0,0646	0,0994	0,0831	0,0791	0,0795	0,0795	0,0979	0,0935	0,0632	0,0884	0,0766
470	0,0942	0,0971	0,1303	0,1166	0,1119	0,1125	0,1117	0,1293	0,1256	0,0939	0,1189	0,1061
480	0,1222	0,1282	0,1598	0,1490	0,1436	0,1444	0,1429	0,1602	0,1577	0,1247	0,1497	0,1363
490	0,1464	0,1552	0,1853	0,1766	0,1708	0,1719	0,1701	0,1870	0,1858	0,1524	0,1764	0,1626
500	0,1688	0,1802	0,2086	0,2029	0,1964	0,1982	0,1959	0,2126	0,2128	0,1797	0,2029	0,1891
510	0,1963	0,2117	0,2381	0,2356	0,2290	0,2313	0,2289	0,2457	0,2475	0,2135	0,2366	0,2230
520	0,2202	0,2391	0,2644	0,2647	0,2583	0,2619	0,2588	0,2776	0,2796	0,2451	0,2694	0,2551
530	0,2293	0,2505	0,2755	0,2769	0,2713	0,2762	0,2731	0,2947	0,2969	0,2631	0,2889	0,2741
540	0,2182	0,2390	0, 2665	0,2650	0,2610	0,2668	0,2639	0,2891	0,2891	0,2562	0,2854	0,2678
550	0,1914	0,2131	0,2432	0,2398	0,2392	0,2486	0,2467	0,2810	0,2779	0,2491	0,2843	0,2646
560	0,1561	0,1793	0,2134	0,2090	0,2142	0,2309	0,2328	0,2852	0,2775	0,2587	0,3045	0,2826
570	0,1213	0,1529	0,1909	0,1897	0,2078	0,2398	0,2495	0,3382	0,3266	0,3270	0,3926	0,3695
580	0,0935	0,1433	0,1846	0,1939	0,2329	0,2930	0,3162	0,4671	0,4502	0,4862	0,5837	0,5609
590	0,0759	0,1553	0,1988	0,2278	0,2955	0,3976	0,4414	0,6808	0,6618	0,7502	0,8890	0,8749
600	0,0618	0,1488	0,1924	0,2285	0,3061	0,4251	0,4801	0,7530	0,7397	0,8599	1,0062	1,0154
610	0,0519	0,1366	0,1791	0,2180	0,2995	0,4285	0,4951	0,7923	0,7910	0,9503	1,0921	1,1480
620	0,0516	0,1496	0,1922	0,2417	0,3390	0,4932	0,5759	0,9262	0,9348	1,1398	1,2960	1,3848
630	0,0553	0,1708	0,2141	0,2750	0,3892	0,5691	0,6655	1,0689	1,0809	1,3244	1,5024	1,6071
640	0,0600	0,1914	0,2348	0,3052	0,4307	0,6273	0,7289	1,1643	1,1741	1,4311	1,6300	1,7239
650	0,0638	0,2072	0,2510	0,3300	0,4671	0,6825	0,7929	1,2668	1,2803	1,5650	1,7824	1,8848
660	0,0661	0,2202	0,2632	0,3531	0,5057	0,7499	0,8799	1,4148	1,4442	1,7911	2,0238	2,1772
670	0,0686	0,2333	0,2759	0,3724	0,5325	0,7887	0,9217	1,4763	1,5072	1,8618	2,1101	2,2580
680	0,0663	0,2312	0,2722	0,3691	0,5292	0,7856	0,9185	1,4707	1,5039	1,8571	2,1082	2,2523
690	0,0546	0,1935	0,2323	0,3154	0,4568	0,6876	0,8117	1,3115	1,3536	1,6888	1,9083	2,0722
700	0,0366	0,1246	0,1615	0,2112	0,3068	0,4670	0,5554	0,9153	0,9447	1,1847	1,3428	1,4767
710	0,0210	0,0605	0,0962	0,1100	0,1559	0,2355	0,2782	0,4677	0,4782	0,5856	0,6816	0,7401
720	0,0123	0,0249	0,0592	0,0529	0,0698	0,1003	0,1158	0,1998	0,1982	0,2222	0,2766	0,2884
730	0,0084	0,0102	0,0441	0,0295	0,0348	0,0448	0,0495	0,0886	0,0828	0,0720	0,1060	0,1004
740	0,0069	0,0049	0,0388	0,0212	0,0228	0,0260	0,0279	0,0517	0,0450	0,0231	0,0491	0,0393
750	0,0061	0,0028	0,0367	0,0184	0,0190	0,0204	0,0214	0,0403	0,0342	0,0095	0,0321	0,0222

**Tableau (II.15) :** Absorptions des mélanges dans le méthanol.  $[Co^{+2}] = 2.10^{-2}M$ ,  $[Cl^-]$  varie de 0,3M à 1M, la référence est le méthanol+  $Co^{+2} 2.10^{-2}M$ .

$\lambda$	L'absorbance des mélanges											
	0,1M	0,2M	0,3M	0,4M	0,5M	0,6M	0,7M	0,75M	0,8M	0,85M	0,9M	1M
500	0,0236	0,0226	0,0219	0,0313	0,0232	0,0280	0,0301	0,0207	0,0285	0,0207	0,0046	0,0146
510	0,0261	0,0255	0,0274	0,0375	0,0294	0,0351	0,0371	0,0263	0,0367	0,0263	0,0120	0,0225
520	0,0299	0,0299	0,0347	0,0458	0,0378	0,0444	0,0462	0,0353	0,0478	0,0353	0,0228	0,0340
530	0,0337	0,0340	0,0406	0,0531	0,0457	0,0535	0,0552	0,0453	0,0600	0,0453	0,0362	0,0487
540	0,0361	0,0372	0,0440	0,0574	0,0509	0,0595	0,0613	0,0552	0,0682	0,0552	0,0456	0,0584
550	0,0378	0,0410	0,0471	0,0626	0,0583	0,0709	0,0746	0,0777	0,0883	0,0777	0,0726	0,0865
560	0,0391	0,0458	0,0512	0,0712	0,0721	0,0932	0,1017	0,1245	0,1303	0,1245	0,1301	0,1462
570	0,0426	0,0548	0,0620	0,0928	0,1037	0,1447	0,1624	0,2236	0,2246	0,2236	0,2569	0,2785
580	0,0481	0,0715	0,0839	0,1346	0,1618	0,2388	0,2721	0,3983	0,3940	0,3983	0,4823	0,5141
590	0,0578	0,0950	0,1200	0,2001	0,2500	0,3800	0,4362	0,6533	0,6478	0,6533	0,8200	0,8695
600	0,0585	0,1005	0,1284	0,2169	0,2757	0,4262	0,4950	0,7489	0,7473	0,7489	0,9657	1,0338
610	0,0559	0,0966	0,1239	0,2134	0,2766	0,4395	0,5216	0,8012	0,8109	0,8012	1,0833	1,1846
620	0,0599	0,1055	0,1392	0,2432	0,3196	0,5149	0,6147	0,9493	0,9674	0,9493	1,3092	1,4376
630	0,0657	0,1187	0,1600	0,2814	0,3710	0,5993	0,7132	1,1037	1,1256	1,1037	1,5264	1,6729
640	0,0719	0,1323	0,1795	0,3145	0,4127	0,6618	0,7817	1,2076	1,2258	1,2076	1,6512	1,7961
650	0,0761	0,1429	0,1948	0,3416	0,4491	0,7215	0,8515	1,3211	1,3394	1,3211	1,8102	1,9685
660	0,0784	0,1484	0,2072	0,3671	0,4881	0,7957	0,9482	1,4829	1,5150	1,4829	2,0787	2,2860
670	0,0817	0,1558	0,2194	0,3883	0,5153	0,8368	0,9932	1,5513	1,5818	1,5513	2,1642	2,3703
680	0,0798	0,1541	0,2173	0,3857	0,5126	0,8334	0,9887	1,5489	1,5791	1,5489	2,1616	2,3682
690	0,0677	0,1305	0,1816	0,3280	0,4405	0,7275	0,8734	1,3863	1,4193	1,3863	1,9700	2,1796
700	0,0471	0,0899	0,1170	0,2149	0,2920	0,4891	0,5970	0,9615	0,9841	0,9615	1,3829	1,5450
710	0,0298	0,0526	0,0568	0,1050	0,1422	0,2368	0,2959	0,4825	0,4868	0,4825	0,6813	0,7680
720	0,0201	0,0330	0,0237	0,0435	0,0571	0,0899	0,1187	0,1929	0,1877	0,1929	0,2519	0,2908
730	0,0158	0,0253	0,0106	0,0190	0,0229	0,0299	0,0465	0,0722	0,0642	0,0722	0,0725	0,0921
740	0,0143	0,0234	0,0061	0,0110	0,0114	0,0102	0,0233	0,0318	0,0240	0,0318	0,0140	0,0281

**Tableau (II.16) :** Absorptions des mélanges dans le méthanol.  $[Co^{+2}] = 2.10^{-3}M$ ,  $[Cl^-]$  varie de 0,01M à 1M, la référence est le méthanol.

$\lambda$	L'absorbance des mélanges							
	0,01M	0,05M	0,1M	0,2M	0,4M	0,6M	0,8M	1M
200,00	1,3432	1,1667	1,1985	1,4686	1,6000	1,5753	1,6320	1,6795
205,00	1,0657	0,8952	0,9539	1,3585	1,8546	1,7232	2,1401	2,7302
210,00	0,7809	0,6770	0,7964	1,1580	1,5990	1,4766	1,8538	2,4009
215,00	0,7040	0,6193	0,7832	1,1162	1,5050	1,4016	1,7334	2,2303
220,00	0,7048	0,6212	0,8092	1,1214	1,4665	1,3834	1,6696	2,1082
225,00	0,6766	0,5910	0,7769	1,0582	1,3788	1,3012	1,5719	2,0002
230,00	0,5347	0,4514	0,5943	0,8448	1,2041	1,0979	1,4297	1,9499
235,00	0,3261	0,2533	0,3351	0,5727	1,0100	0,8591	1,2808	1,9048
240,00	0,1587	0,0992	0,1291	0,3259	0,7257	0,5835	0,9742	1,5147
245,00	0,0669	0,0180	0,0182	0,1426	0,3965	0,3131	0,5638	0,8796
250,00	0,0231	-0,019	-0,031	0,0317	0,1573	0,1271	0,2543	0,3852
255,00	0,0063	-0,032	-0,049	-0,016	0,0437	0,0410	0,1038	0,1418
260,00	0,0011	-0,037	-0,055	-0,033	-0,000	0,0069	0,0434	0,0431

**Tableau (II.17) :** Absorptions des mélanges dans le méthanol.  $[\text{Co}^{+2}] = 2.10^{-3}\text{M}$ ,  $[\text{Cl}^-]$  varie de 0,01M à 1M, la référence est le méthanol+  $\text{Co}^{+2} 2.10^{-3}\text{M}$ .

$\lambda$	L'absorbance des mélanges							
	0,01M	0,05M	0,1M	0,2M	0,4M	0,6M	0,8M	1M
200	0,1408	0,0780	0,1466	0,3616	0,4673	0,4544	0,4742	0,5500
205	0,1511	0,1209	0,2356	0,6327	1,1694	1,0294	1,3153	1,8941
210	0,1262	0,1289	0,2951	0,6577	1,1383	1,0118	1,2752	1,8470
215	0,1210	0,1297	0,3358	0,6694	1,0911	0,9872	1,2136	1,7360
220	0,1172	0,1245	0,3532	0,6614	1,0354	0,9527	1,1404	1,6064
225	0,1072	0,1097	0,3350	0,6094	0,9573	0,8815	1,0570	1,5127
230	0,0835	0,0819	0,2637	0,5090	0,9030	0,7920	1,0304	1,5752
235	0,0548	0,0520	0,1698	0,4109	0,8953	0,7310	1,0601	1,7019
240	0,0384	0,0369	0,0988	0,3049	0,7489	0,5955	0,8979	1,4541
245	0,0308	0,0298	0,0593	0,1926	0,4714	0,3891	0,5581	0,8940
250	0,0276	0,0255	0,0413	0,1110	0,2439	0,2254	0,2769	0,4326
255	0,0265	0,0239	0,0345	0,0715	0,1287	0,1439	0,1352	0,2015
260	0,0244	0,0225	0,0298	0,0542	0,0802	0,1088	0,0764	0,1046

**Tableau (II.18) :** Absorptions des mélanges dans le méthanol.  $[Co^{+2}] = 5.10^{-2}M$ ,  $[Cl^-]$  varie de 0,05M à 1,8 M , la référence est le méthanol

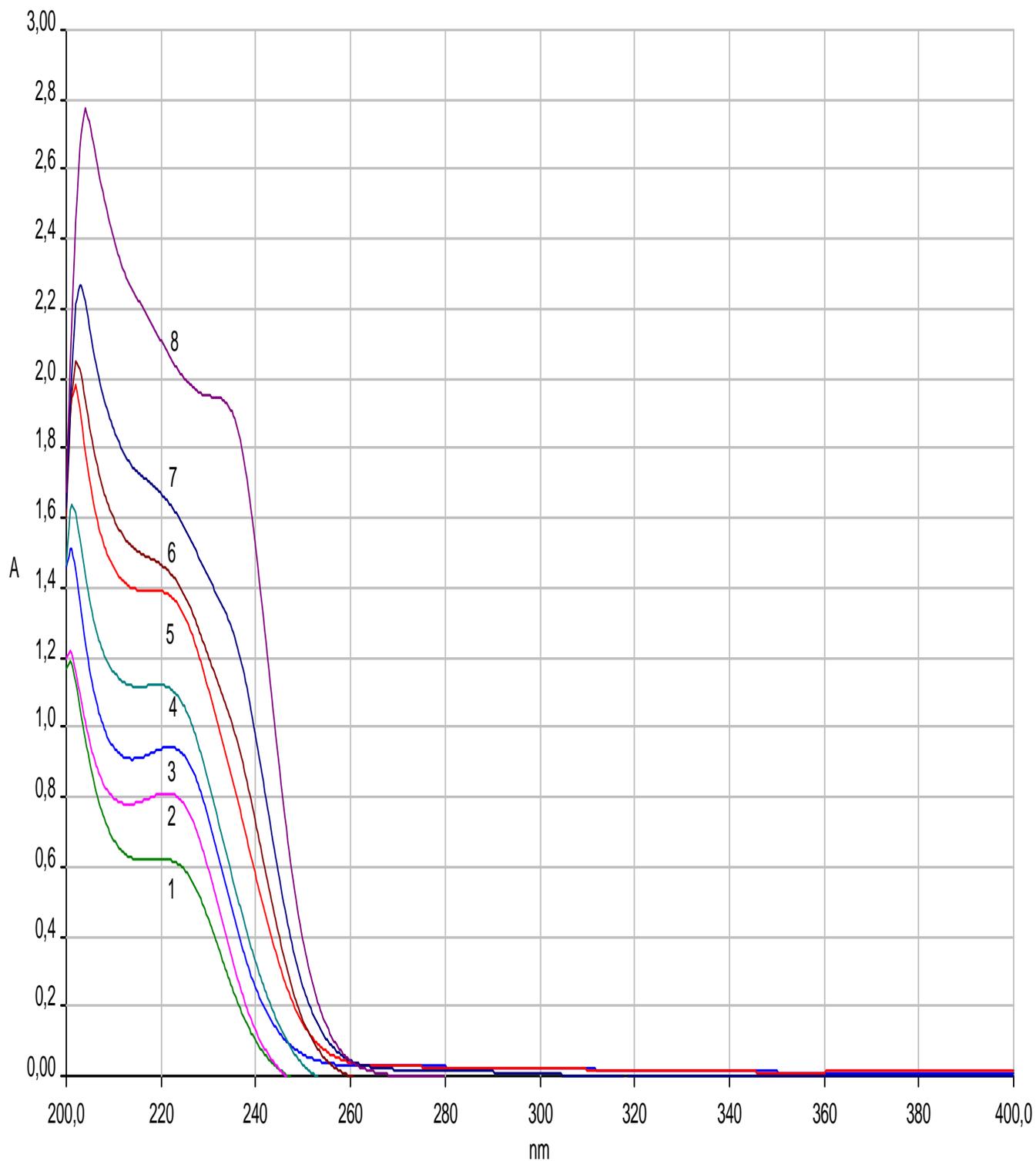
$\lambda$	L'absorbance des mélanges					
	0,05M	0,25M	0,5M	1M	1,2M	1,8M
1600	0.01498	0.02817	0.12878	0.24204	0.38457	0.4816
1590	0.02026	0.0221	0.11456	0.20077	0.31403	0.3938
1580	0.01986	0.02606	0.0962	0.1729	0.2765	0.35253
1570	0.01902	0.01888	0.09724	0.17389	0.27104	0.33784
1560	0.0185	0.01779	0.09742	0.17378	0.27674	0.3573
1550	0.02078	0.01923	0.09717	0.18552	0.28612	0.38836
1540	0.01626	0.01583	0.10355	0.19122	0.31256	0.41858
1530	0.01925	0.01632	0.10415	0.20053	0.3288	0.44688
1520	0.02432	0.01524	0.1093	0.20923	0.34718	0.47949
1510	0.02439	0.01611	0.11746	0.2193	0.36804	0.51394
1500	0.03228	0.01689	0.12662	0.2274	0.39203	0.56418
1490	0.03797	0.01838	0.13527	0.23872	0.41671	0.61929
1480	0.04683	0.0189	0.14444	0.2462	0.43721	0.68878
1470	0.05358	0.01798	0.15221	0.25189	0.45588	0.76388
1460	0.06101	0.01759	0.15617	0.2492	0.46475	0.82364
1450	0.06328	0.01708	0.15284	0.24274	0.4585	0.83942
1440	0.0579	0.01683	0.14613	0.23484	0.44691	0.82836
1430	0.04803	0.01517	0.13783	0.22992	0.43768	0.80727
1420	0.04228	0.01313	0.13274	0.23615	0.44519	0.80185
1410	0.04185	0.01928	0.14005	0.2595	0.47238	0.81659
1400	0.04317	0.02786	0.15041	0.28201	0.49642	0.8273
1390	0.04297	0.03572	0.15716	0.29526	0.50758	0.82209
1380	0.04276	0.03837	0.15834	0.29754	0.503	0.79481
1370	0.04519	0.04028	0.15624	0.28906	0.48068	0.74526
1360	0.04834	0.04308	0.15388	0.2767	0.4519	0.68749
1350	0.05039	0.04565	0.15125	0.2641	0.42438	0.63559
1340	0.05067	0.04689	0.14782	0.25199	0.39989	0.59014
1330	0.05024	0.04662	0.14343	0.23983	0.37646	0.54766
1320	0.04984	0.04601	0.1385	0.22769	0.35301	0.50595
1310	0.04938	0.04548	0.13368	0.21546	0.32944	0.46478
1300	0.04853	0.04477	0.12854	0.20278	0.30537	0.42344
1290	0.04704	0.04346	0.12267	0.18873	0.27965	0.38127
1280	0.04499	0.04119	0.11523	0.17266	0.25197	0.33712
1270	0.04278	0.03807	0.1065	0.15493	0.22279	0.29202
1260	0.04094	0.03488	0.09771	0.13717	0.19407	0.24851
1250	0.0394	0.03206	0.08959	0.12137	0.16837	0.21
1240	0.03742	0.02984	0.08259	0.10748	0.1464	0.17701

1230	0.03436	0.02737	0.0754	0.09445	0.12635	0.14712
1220	0.03041	0.02369	0.06723	0.08129	0.10691	0.11839
1210	0.02668	0.0197	0.05897	0.06867	0.0888	0.09263
1200	0.02291	0.01624	0.0527	0.05995	0.07623	0.07584
1190	0.02245	0.01342	0.04857	0.05441	0.06773	0.06651
1180	0.02192	0.01363	0.04903	0.05423	0.06597	0.06611
1170	0.02024	0.01342	0.04814	0.05248	0.06286	0.06301
1160	0.01798	0.0118	0.045	0.04838	0.05735	0.05662
1150	0.01588	0.00975	0.04128	0.0437	0.05171	0.05026
1140	0.01344	0.00804	0.03762	0.03931	0.04649	0.04429
1130	0.01079	0.00604	0.03359	0.03456	0.04097	0.03777
1120	0.00788	0.00364	0.0291	0.0294	0.03507	0.03073
1110	0.00563	8.8E-04	0.02437	0.02408	0.02916	0.02382
1100	0.00508	-0.0017	0.02007	0.01923	0.02382	0.01781

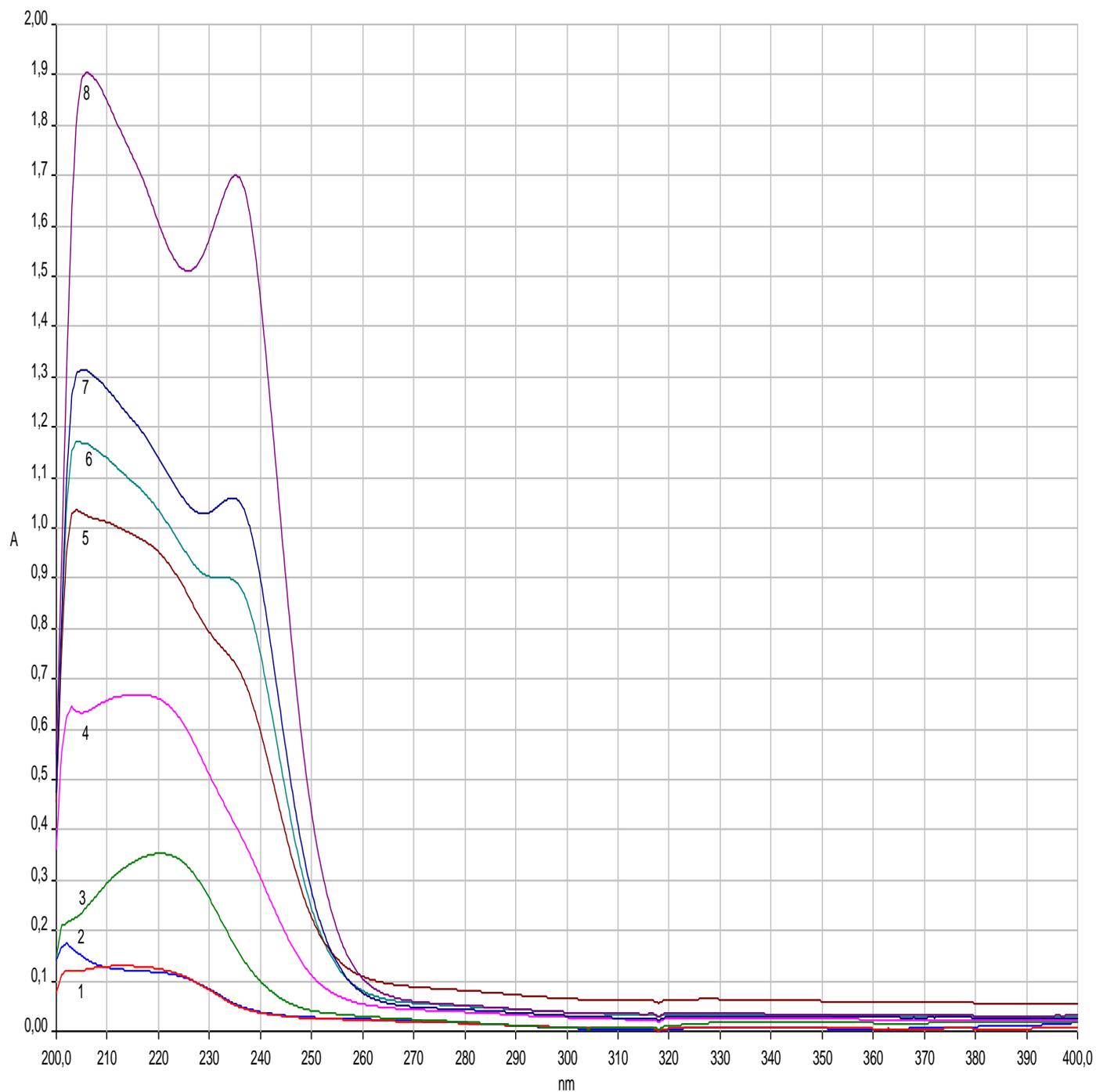
**Tableau (II.19)** : Absorptions des mélanges dans le méthanol.  $[Co^{+2}] = 5.10^{-2}M$ ,  $[Cl^-]$  varie de 0,05M à 1,8M, la référence est le méthanol+  $[Co^{+2}] = 5.10^{-2}M$

$\lambda$	L'absorbance des mélanges				
	0,25M	0,5M	1M	1,2M	1,8M
1600	-0.01776	0.04308	0.15535	0.28523	0.37592
1590	-0.03295	0.02004	0.11438	0.22438	0.28991
1580	-0.0342	0.00693	0.08913	0.19355	0.25325
1570	-0.03163	0.00902	0.09028	0.1813	0.24575
1560	-0.03586	0.01258	0.09373	0.19738	0.26493
1550	-0.03046	0.01584	0.10096	0.21833	0.28807
1540	-0.0332	0.01494	0.11153	0.23356	0.32213
1530	-0.03531	0.01791	0.11417	0.25066	0.34857
1520	-0.04011	0.01824	0.12139	0.26641	0.37921
1510	-0.04377	0.0184	0.12407	0.28338	0.40721
1500	-0.0523	0.01365	0.12503	0.29602	0.44339
1490	-0.06175	0.0077	0.12303	0.31096	0.48986
1480	-0.07074	-0.00108	0.11549	0.32368	0.5408
1470	-0.07447	-0.01556	0.10139	0.33148	0.5981
1460	-0.0901	-0.02536	0.09206	0.33043	0.63815
1450	-0.09752	-0.03277	0.08583	0.32617	0.64594
1440	-0.09863	-0.0356	0.08424	0.32065	0.63642

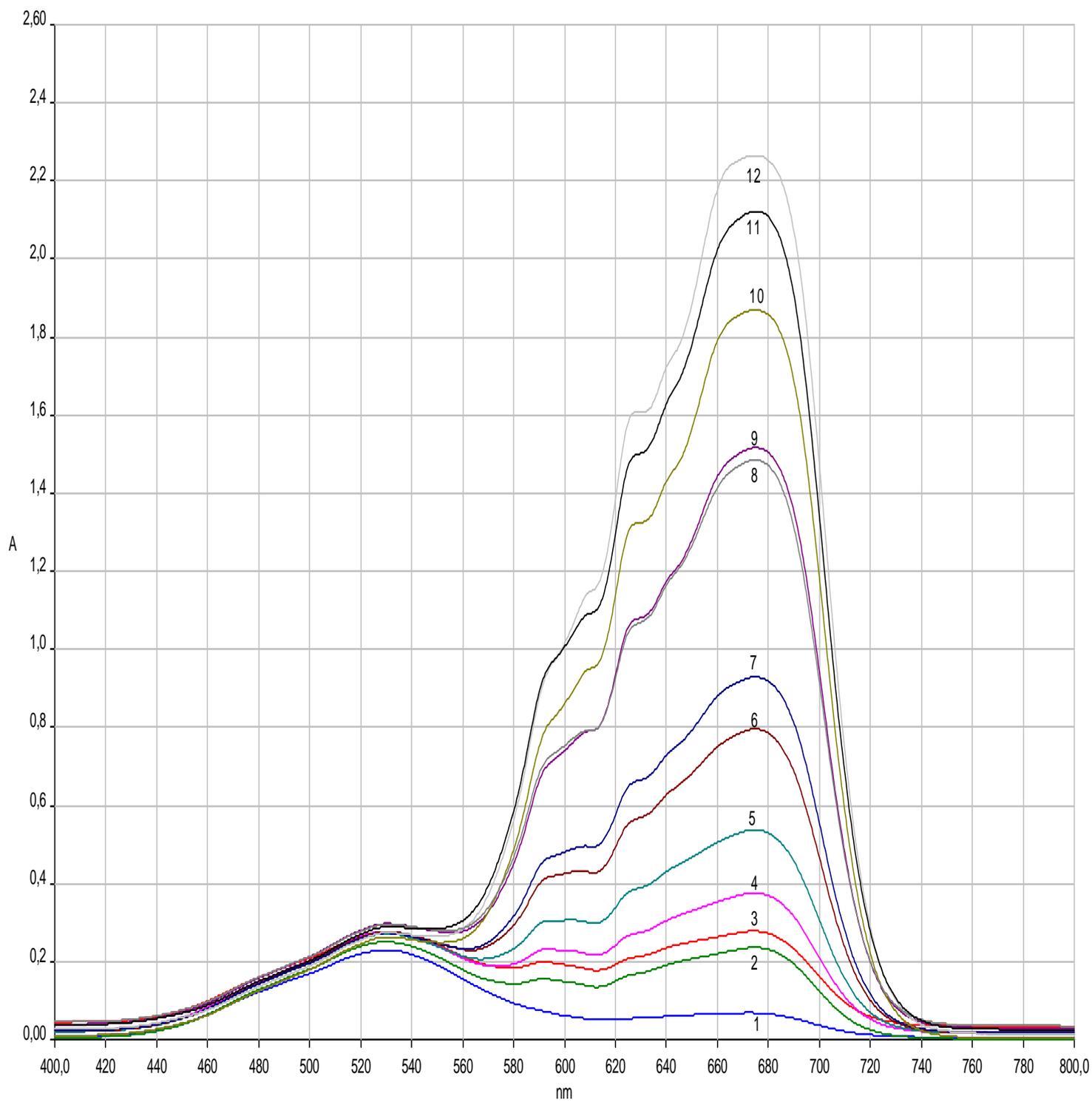
1430	-0.0944	-0.03414	0.08935	0.32056	0.62398
1420	-0.0877	-0.02245	0.10944	0.33979	0.63156
1410	-0.07633	0.00116	0.14167	0.37547	0.65748
1400	-0.05753	0.02209	0.16849	0.40294	0.67526
1390	-0.04123	0.03445	0.18339	0.41356	0.67359
1380	-0.03124	0.03955	0.18587	0.40616	0.64744
1370	-0.02613	0.03868	0.17656	0.38377	0.59906
1360	-0.02388	0.03683	0.16338	0.35346	0.54232
1350	-0.0219	0.03465	0.15059	0.3253	0.49228
1340	-0.02096	0.03129	0.13859	0.29974	0.44846
1330	-0.02106	0.02733	0.12678	0.27473	0.40778
1320	-0.02189	0.0235	0.11518	0.25012	0.3679
1310	-0.02268	0.01984	0.10338	0.22527	0.32835
1300	-0.02341	0.01547	0.09074	0.19991	0.28881
1290	-0.02448	0.01049	0.07693	0.17352	0.24806
1280	-0.02609	0.00458	0.06181	0.14583	0.20588
1270	-0.02844	-0.0021	0.04577	0.11724	0.16306
1260	-0.03118	-0.00843	0.03011	0.09	0.12303
1250	-0.03365	-0.01345	0.01683	0.06625	0.08826
1240	-0.03518	-0.01795	0.00566	0.04598	0.05883
1230	-0.03672	-0.02271	-0.00455	0.02746	0.0324
1220	-0.03824	-0.02785	-0.01474	0.00977	0.00786
1210	-0.0403	-0.0322	-0.02351	-0.00527	-0.01315
1200	-0.043	-0.03425	-0.02864	-0.01422	-0.02581



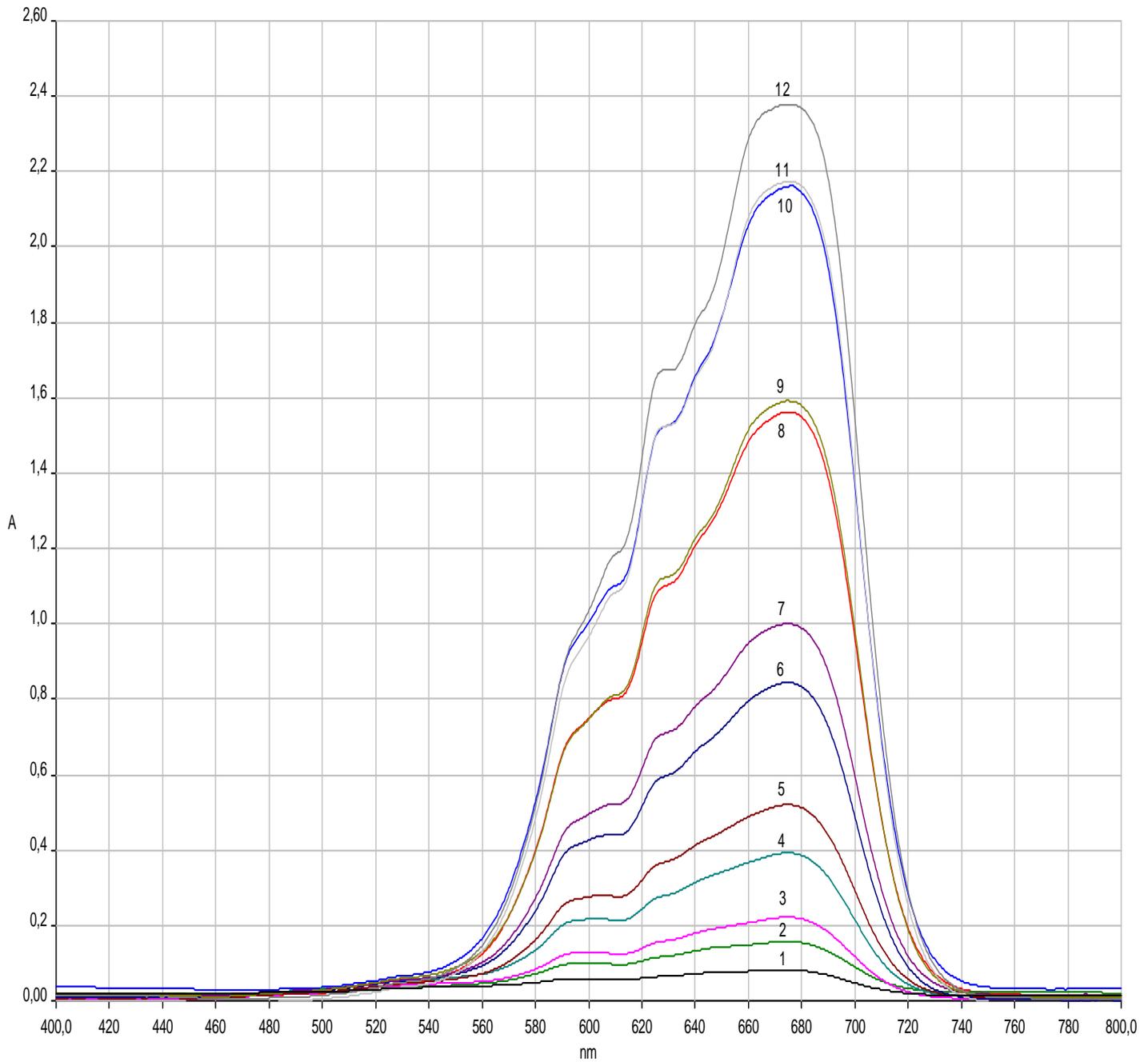
**Figure (II.20) :** Spectre d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  - LiCl en milieu méthanolique dans l'UV.  $[\text{Co}^{+2}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ .  $l_{\text{cellule}} = 1 \text{cm}$ .  $[\text{Cl}^-] = 1/0,01 ; 2/0,05 ; 3/0,1 ; 4/0,2 ; 5/0,4 ; 6/0,6 ; 7/0,8 ; 8/1 \text{M}$ . La référence est le MeOH.



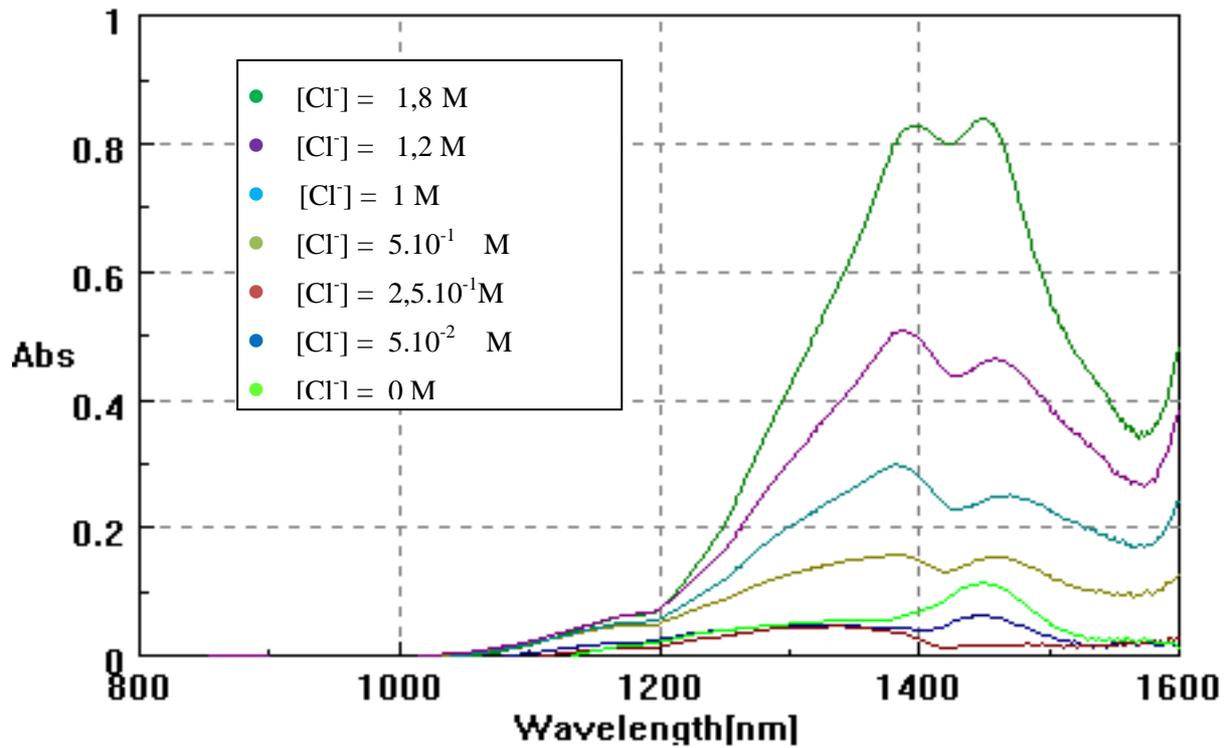
**Figure (II.21) :** Spectre d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  - LiCl en milieu méthanolique dans l'UV.  $[\text{Co}^{+2}] = 2.10^{-3}$  M.  $l_{\text{cellule}} = 1\text{cm}$ .  $[\text{Cl}^-] = 1/0,01 ; 2/0,05 ; 3/0,1 ; 4/0,2 ; 5/0,4 ; 6/0,6 ; 7/0,8 ; 8/1\text{M}$ . La référence est le MeOH +  $[\text{Co}^{+2}] 2.10^{-3}$  M



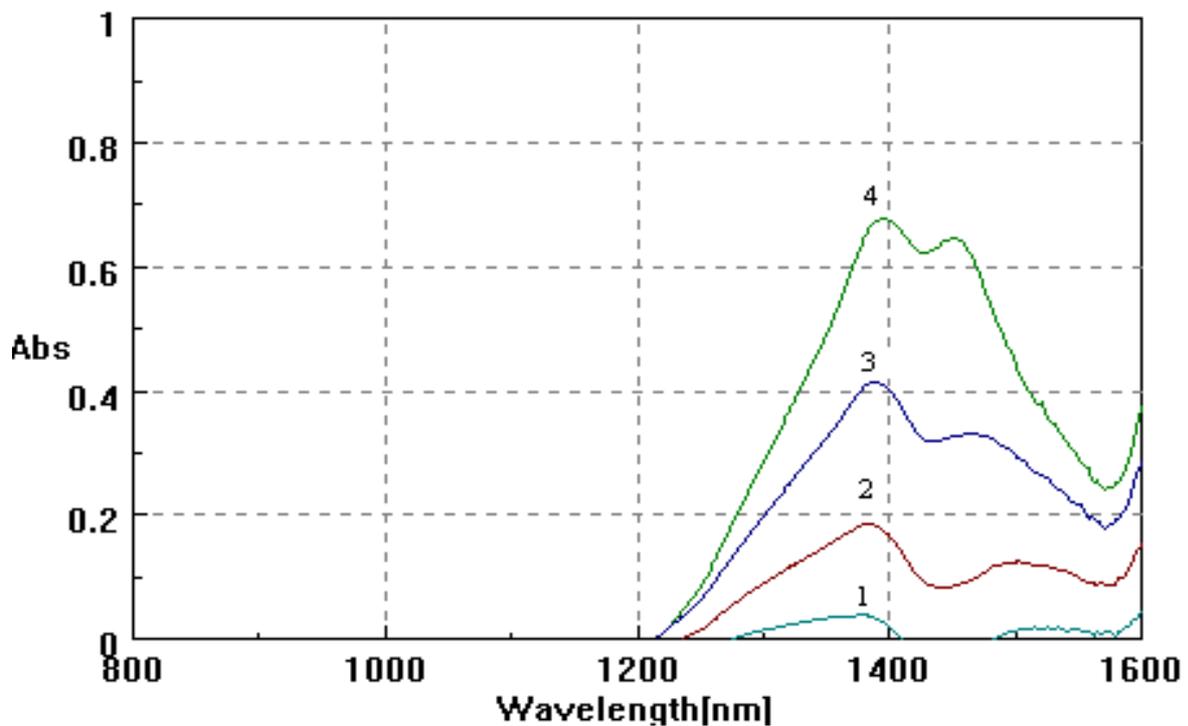
**Figure(II.22) :** Spectre d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  -  $\text{LiCl}$  en milieu méthanolique dans le Vis.  $[\text{Co}^{+2}] = 2.10^{-2}$  M.  $l_{\text{cellule}} = 1\text{cm}$ .  $[\text{Cl}^-] = 1/0,1 ; 2/0,2 ; 3/0,3 ; 4/0,4 ; 5/0,5 ; 6/0,6 ; 7/0,7 ; 8/0,75 ; 9/0,8 ; 10/0,85 ; 11/0,9$  et  $12/1$  M. La référence est le MeOH.



**Figure(II.23) :** Spectre d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  - LiCl en milieu méthanolique dans le Vis.  $[\text{Co}^{+2}] = 2.10^{-2}\text{M}$ .  $l_{\text{cellule}} = 1\text{cm}$ .  $[\text{Cl}^-] = 1/0,1 ; 2/0,2 ; 3/0,3 ; 4/0,4 ; 5/0,5 ; 6/0,6 ; 7/0,7 ; 8/0,75 ; 9/0,8 ; 10/0,85 ; 11/0,9$  et  $12/1$  M. La référence est le MeOH +  $[\text{Co}^{+2}] = 2.10^{-2}\text{M}$ .



**Figure (II.24) :** Spectre d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  - LiCl en milieu méthanolique dans le Proche IR.  $[\text{Co}^{+2}] = 5.10^{-2} \text{ M}$ .  $l_{\text{cellule}} = 1 \text{ cm}$ . La référence est le MeOH.



**Figure(II.25) :** Spectre d'absorption des solutions de  $\text{Co}^{+2}$  - LiCl en milieu méthanolique dans le Proche IR.  $[\text{Co}^{+2}] = 5.10^{-2} \text{ M}$ .  $l_{\text{cellule}} = 1 \text{ cm}$ .  $[\text{Cl}^-] = 1/5.10^{-1} \text{ M}$  ;  $2/1 \text{ M}$  ;  $3/1,2 \text{ M}$  ;  $4/1,8 \text{ M}$  ; La référence est le méthanol+  $[\text{Co}^{+2}] = 5.10^{-2} \text{ M}$ .

Les spectres de transfert de charge des complexes halogénés d'un métal de transition sont dus à l'excitation des électrons sur les orbitales liantes  $\sigma$  et  $\pi$  ou les orbitales non liantes localisées principalement sur le ligand, avec le transfert de ces électrons sur les orbitales vacantes anti-liantes  $\sigma$  et  $\pi$  localisées sur le métal [110]. Les spectres de transfert de charge dus aux transitions « intra-ligand » vers (200-250 nm) [111,112] et des complexes du métal entre les orbitales moléculaires localisées sur le ligand et le métal (250-320nm) [43-45] sont localisés dans l'UV avec  $\text{Br}^-$ .

#### **d) Calcul de la constante de stabilité :**

La stabilité des complexes  $\text{MeCl}^+$  est étudiée dans les solutions aqueuses [113]. Ainsi les constantes de dissociation des complexes de cobalt(II) avec les bioligands sont déterminées [114]. Pour calculer la constante de stabilité, nous utilisons la méthode de calcul graphique donnée par KRUH [115]. Cette méthode utilise la relation :

$$\frac{b}{A} = \frac{1}{\epsilon_1 K_1 C} + \frac{1}{\epsilon_1} \quad (1)$$

Avec

b : concentration en cobalt ;

C : concentration en chlorure ;

A : absorption corrigée :  $A_{\text{exp}} - A_0$

$A_{\text{exp}}$  : absorption expérimentale : absorption du mélange contenant du  $[\text{Co}^{+2}]$  et du chlorure LiCl à une concentration et à une longueur d'onde donnée.

$A_0$  : absorption du mélange ne contenant pas de LiCl à cette même longueur d'onde.

$\epsilon_1$  : coefficient d'extinction du premier complexe.

$K_1$  : constante de stabilité du premier complexe.

La constante de stabilité se définit à partir de l'équation d'équilibre de la réaction de complexation :



avec :

L : ligand (chlorure Cl).

n : nombre de ligand.

$$K_1 = \frac{[(CoL_n)^{+2-n}]}{[Co^{+2}][L]^n}$$

L'équation (1) est la forme mathématique de l'équation d'une droite de la forme :  
 $y = ax + b$  où (a) est la pente de la droite et (b) l'intercepte.

On peut d'après la relation (1) tracer des droites à une longueur d'onde donnée, en prenant b/A en ordonnée et 1/C en abscisse. Nous obtenons des droites ayant :

- Une pente de  $\frac{1}{\epsilon_1 K_1}$  ;
- Un intercepte de  $\frac{1}{\epsilon_1}$  .

Nous avons pu tracer ces droites pour les valeurs de longueurs d'onde suivantes :

Les tableaux (III.1), (III.2) et (III.3) représentent les valeurs de b/A en fonction de 1/C à différentes longueurs d'onde dans l'UV ; Vis et proche IR. les graphes correspondants sont représentés dans les figures (III.1), (III.2) et (III.3) respectivement

**Tableau (III.1) :** Valeurs de b/A en fonction de 1/C dans l'UV.

1/C (L.mol <sup>-1</sup> )	b/A					
	205 nm	210 nm	215 nm	220 nm	225 nm	230 nm
<b>1</b>	0,0007	0,0008	0,0009	0,00095	0,001	0,00102
<b>1,25</b>	0,0009	0,0011	0,0011	0,0012	0,0013	0,0014
<b>1,667</b>	0,0012	0,00136	0,0014	0,0014	0,00154	0,0018
<b>2,5</b>	0,0011	0,0013	0,0013	0,0014	0,00154	0,0017
<b>5</b>	0,0015	0,0017	0,0018	0,0018	0,0019	0,0024

**Tableau (III.2) : Valeurs de b/A en fonction de 1/C dans le Vis**

1/C (L.mol <sup>-1</sup> )	b/A						
	630 nm	640 nm	650 nm	660 nm	670 nm	680 nm	690 nm
<b>1</b>	0,0135	0,0125	0,0128	0,0124	0,0091	0,0092	0,0101
<b>1,111</b>	0,0138	0,013	0,013	0,0128	0,0095	0,0095	0,0105
<b>1,176</b>	0,0141	0,0128	0,0132	0,0132	0,01	0,0101	0,0106

**Tableau (III.3) : Valeurs de b/A en fonction de 1/C dans le proche IR**

1/C (L.mol <sup>-1</sup> )	b/A					
	1300 nm	1350 nm	1400 nm	1450 nm	1480 nm	1500 nm
<b>1</b>	0,2215	0,1643	0,1623	0,161	0,1781	0,1649
<b>0,833</b>	0,2037	0,1578	0,1407	0,1496	0,1544	0,1476
<b>0,555</b>	0,1781	0,1385	0,1204	0,1196	0,1326	0,13

Les droites obtenues sont représentées comme suit :

UV : 205 ; 210 ; 215 ; 220 ; 225 et 230 nm [figure (III.1) ] page (110).

Vis : 630 ; 640 ; 650 ; 660 ; et 690 nm [figure (III.2) ] page (110).

Proche IR : 1300 ; 1350 ; 1400 ; 1450 ; 1480 et 1500 nm [figure (III.3) ] page (111).

Nous avons déterminé la pente et l'intercepte de chaque droite. Les droites ont été tracées à partir des premiers points correspondants aux plus fortes concentrations en chlorure. En répétant ceci pour plusieurs longueurs d'ondes, une valeur moyenne de la constante de stabilité peut être calculée.

*Remarque :*

Cette méthode permet de calculer la constante de stabilité du premier complexe, c'est-à-dire qu'une seule molécule de ligand est fixée au centre coordinateur.

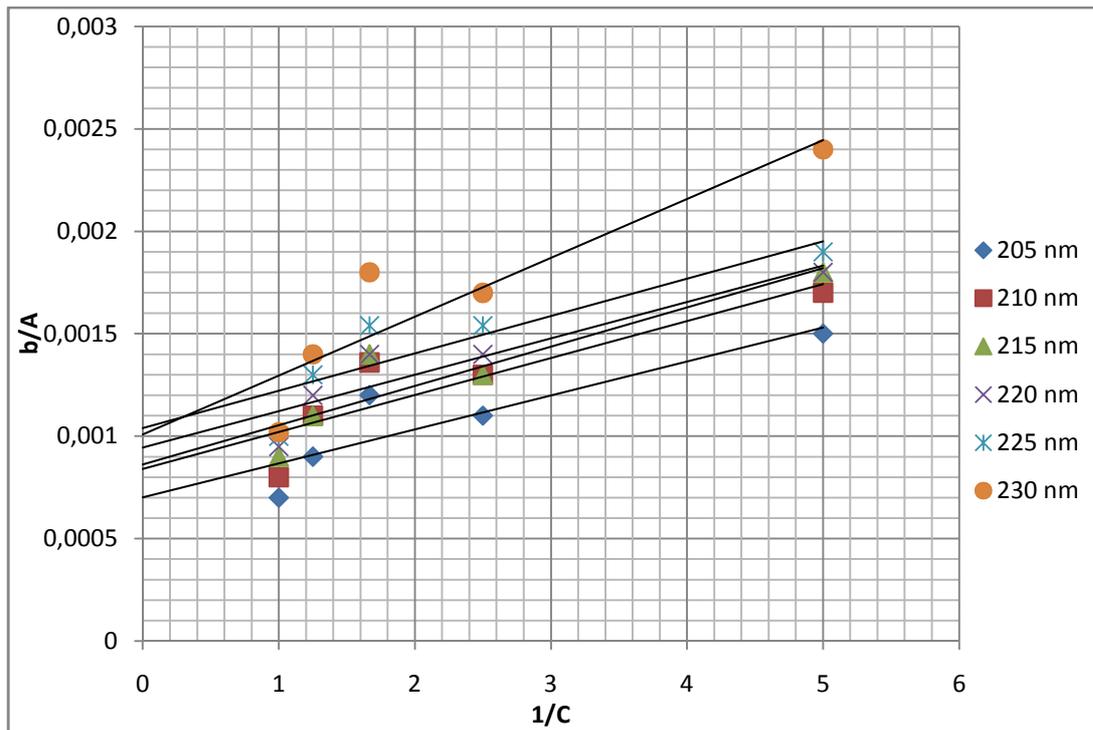


Figure (III.1) : Les valeurs de  $b/A$  en fonction de  $1/C$  dans l'UV.

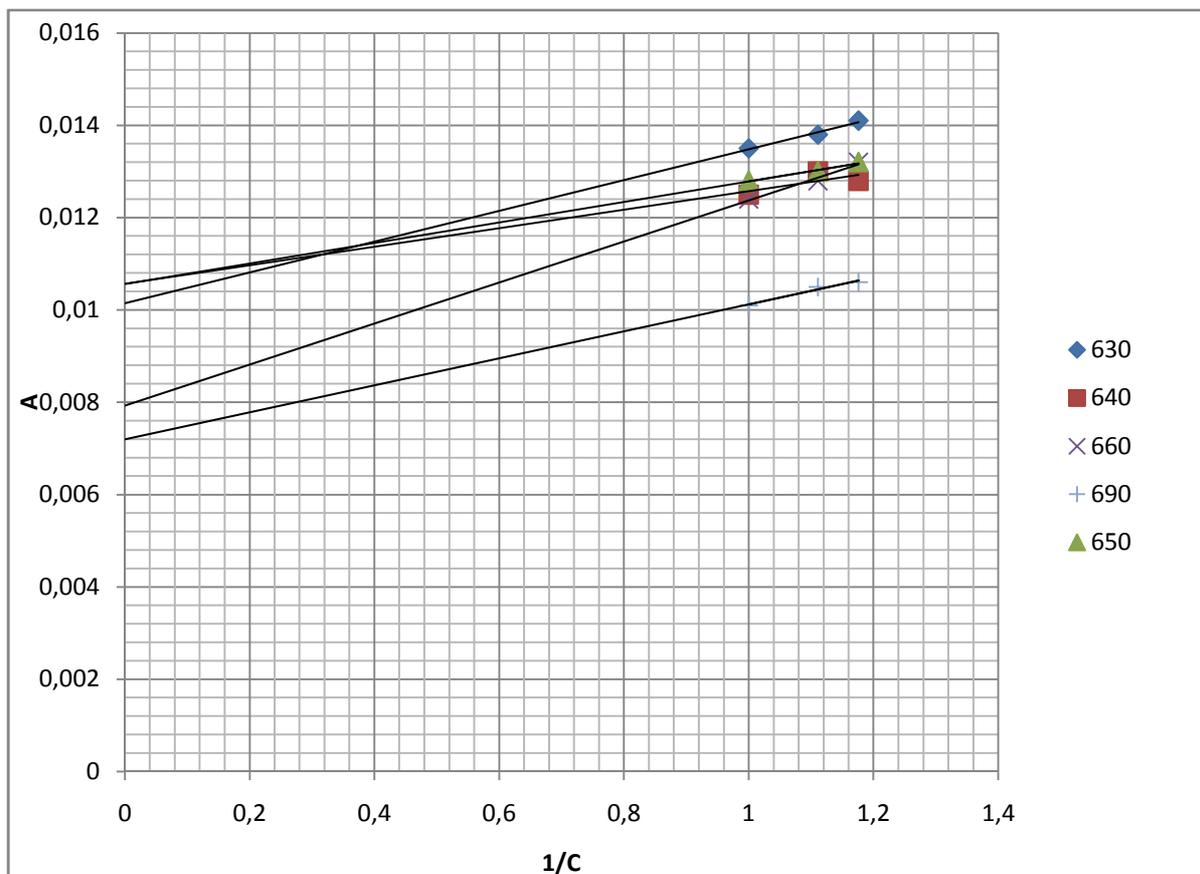
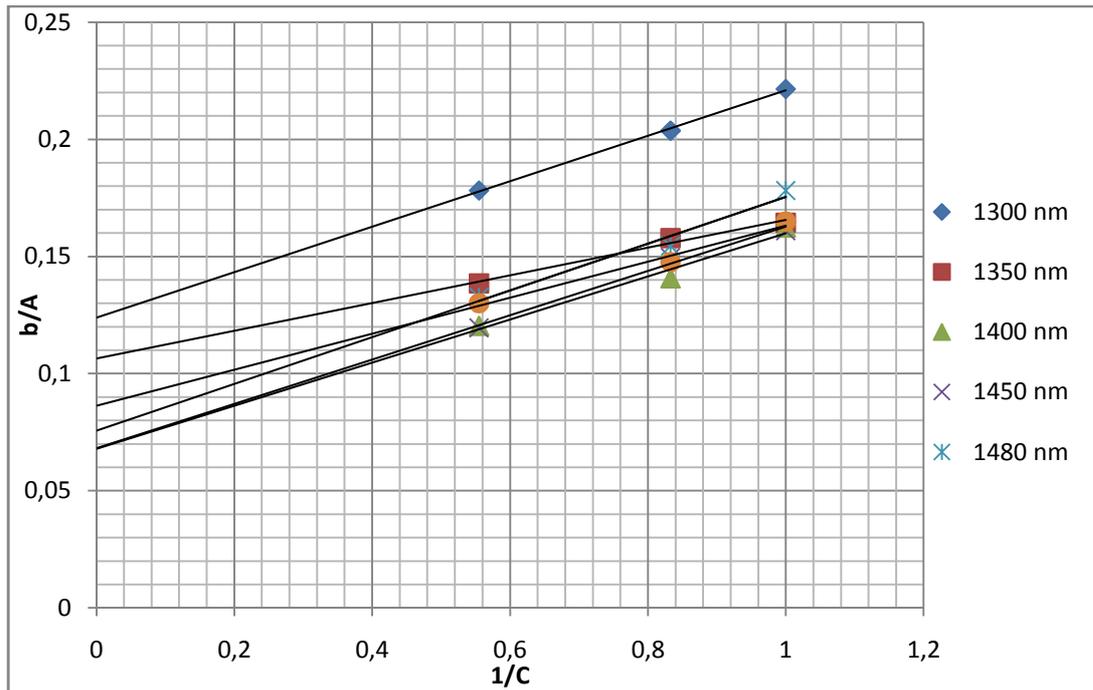


Figure (III.2) : Les valeurs de  $b/A$  en fonction de  $1/C$  dans le Vis



**Figure (III.3) :** Les valeurs de  $b/A$  en fonction de  $1/C$  dans le Proche IR.

**Constante de stabilité :**

Pour le calcul de la constante de stabilité par la méthode graphique préconisée par KRUH, nous avons déterminé l'intercepte  $\frac{1}{\epsilon_1}$  pour chaque longueur d'onde et nous avons

calculé les pentes  $\text{tg } \alpha = \frac{1}{\epsilon_1 K_1}$  pour différentes longueurs d'onde puis nous les avons présentées dans les tableaux suivants :

**Tableau (III.4) :** Détermination de la constante de stabilité  $K_1$  dans l'UV

$(\lambda)$	$1/\varepsilon$	$Tg \alpha = \frac{1}{\varepsilon_1 K_1}$	$\varepsilon_1$	$K_1$
205	0,0007	0,00016	1428,571	4,375
210	0,00084	0,000368	1190,476	2,282
215	0,00086	0,000192	1162,790	4,479
220	0,00095	0,00018	1052,631	5,277
225	0,00105	0,000175	952,380	6,000
230	0,00102	0,000272	980,392	3,750

**Tableau (III.5) :** Détermination de la constante de stabilité  $K_1$  dans le Vis.

$(\lambda)$	$1/\varepsilon$	$Tg \alpha = \frac{1}{\varepsilon_1 K_1}$	$\varepsilon_1$	$K_1$
630	0,0101	0,0034	99,009	2,97
640	0,0105	0,002	95,238	5,25
650	0,0105	0,0023	95,238	4,565
660	0,0079	0,0045	126,582	1,755
690	0,0072	0,0029	138,88	2,48

**Tableau (III.6) :** Détermination de la constante de stabilité  $K_1$  dans le proche IR.

$(\lambda)$	$1/\varepsilon$	$Tg \alpha = \frac{1}{\varepsilon_1 K_1}$	$\varepsilon_1$	$K_1$
1300	0,124	0,0975	8,0645	1,2717
1350	0,107	0,0573	9,3457	1,8673
1400	0,068	0,0943	14,7058	0,7211
1450	0,068	0,0929	14,70058	0,7319
1480	0,076	0,1019	13,1578	0,745
1500	0,087	0,0777	11,4942	1,1196

En suite nous avons calculé les valeurs moyennes des constantes de stabilité ainsi que les coefficients d'extinction molaires calculés dans les trois domaines étudiés.

Les valeurs moyennes de  $K_1$  et  $\epsilon_1$  sont :

Dans l'UV :  $K_{1 \text{ moy}} = \frac{4,375 + 2,282 + 4,479 + 5,277 + 6 + 3,75}{6}$

$$K_{1 \text{ moy}} = 4,36 \pm 1,86$$

42,6 %

$$\epsilon_{1 \text{ moy}} = \frac{1428,571 + 1190,476 + 1162,790 + 1052,631 + 952,380 + 980,392}{6}$$

$$\epsilon_{1 \text{ moy}} = 1127,87 \pm 238,1 \text{ (L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$$

21,1 %

Dans le Vis :  $K_{1 \text{ moy}} = \frac{2,97 + 5,25 + 4,565 + 1,755 + 2,48}{5}$

$$K_{1 \text{ moy}} = 3,404 \pm 1,74$$

19,6 %

$$\epsilon_{1 \text{ moy}} = \frac{99,009 + 95,238 + 95,238 + 126,582 + 138,88}{5}$$

$$\epsilon_{1 \text{ moy}} = 111 \pm 21,82 \text{ (L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$$

51,1 %

Dans le proche IR :  $K_{1 \text{ moy}} = \frac{1,2717 + 1,8673 + 0,7211 + 0,7319 + 0,745 + 1,1196}{6}$

$$K_{1 \text{ moy}} = 1,08 \pm 0,57$$

53 %

$$\epsilon_{1 \text{ moy}} = \frac{8,0645 + 9,3457 + 14,7058 + 14,70058 + 13,1578 + 11,4942}{6}$$

$$\epsilon_{1 \text{ moy}} = 11,91 \pm 3,32 \text{ (L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$$

27 %

Cette valeur de la constante de formation  $K_1$  nous permet d'avoir des informations sur la stabilité du complexe qui est formé dans la solution méthanolique. Nous observons que les valeurs de  $K_1$  sont très faibles dans les trois domaines d'étude, cela veut dire que le premier complexe n'est pas assez stable et l'incertitude sur  $K_1$  est assez forte, au environs de 50 % avec un large avantage dans l'UV.

La stabilité du premier complexe est décroissante en allant de l'UV au proche IR.

**e) Représentation graphique des absorbances des mélanges de chlorure et de cobalt en fonction de la concentration de chlorure :**

Le tableau (III.9) représente les valeurs de l'absorbance dans l'ultra-violet sur la figure( III.4) correspondante page (119), nous remarquons une forte absorbance à 205 et 210 nm qui augmente de plus en plus dès que  $C > 0,6$  M. Comme nous l'avons vu, ces valeurs de longueurs d'onde ( 205 ; 210 ; 220 ; 230 ; 240 nm ) encadrent le pic d'absorption du cobalt dans le méthanol situé vers 225 et 230 nm. Nous constatons donc la forte absorbance du cobalt lorsque la concentration en chlorure est nulle. La diminution de l'absorbance du cobalt exprime son engagement dans la réaction de complexation.

Le tableau (III.10) représente les valeurs de l'absorbance dans le Vis nous, le graphe correspondant est réalisé sur la figure ( III.5) page (120). Nous observons une absorbance de plus en plus forte lorsque la concentration en chlorure augmente avec un maximum au voisinage de 680 nm. Nous visualisons la formation d'une dernière espèce qui représente soit  $\text{CoCl}_3^-$  ou le  $\text{CoCl}_4^{2-}$  car nous avons constaté un changement de couleur stable pour les fortes

concentrations en ligand ( $\text{Cl}^-$ ). Lorsque la concentration en chlorure est faible l'absorption est nulle.

Nous pouvons dire que le cobalt qui est présent dans le mélange à concentration constante et égale à  $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ , n'absorbe pas à ces longueurs d'onde dans les solutions concentrées en ligand chlorure.

Nous remarquons aussi dans le visible que l'avant dernier complexe a une certaine petite stabilisation pour  $0,75 \text{ M} < C < 0,85 \text{ M}$ .

Le tableau (III.11) représente les valeurs de l'absorbance dans le proche IR, le graphe correspondant est réalisé sur la figure (III.6) page (121), Nous observons une absorbance assez faible malgré que nous avons utilisé une concentration en métal  $\text{Co}^{+2}$  de  $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ . pour une même longueur d'onde, plus la concentration en chlorure augmente, plus l'absorbance augmente.

Nous constatons 2 maximums : à 1400 nm et à 1450 nm avec une légère modification selon que nous avons travaillé dans le méthanol seul ou  $\text{Co}^{+2}$  + méthanol comme référence. Cela veut dire que même avec la formation du dernier complexe, il reste toujours un petit pourcentage de métal  $\text{Co}^{+2}$  libre.

## **f) Absorbance et nombre d'espèces absorbantes :**

### **1. traitement numérique des densités optiques expérimentales :**

Nous avons utilisé le programme « **SIRKO** » pour calculer les constantes de stabilité  $\beta_j$  dans les trois domaines d'étude à savoir l'Ultra-violet ; le visible et le proche infrarouge.

Nous avons essayé de faire la modélisation sur plusieurs modèles afin de déterminer quel est le meilleur modèle qui nous donne un petit écart-type  $\langle \sigma \rangle$ .

La caractérisation des espèces en solution (nature, nombre et constantes de stabilité, etc...) est menée en s'appuyant sur des mesures expérimentales, toutes suffisamment significatives. L'absorbance est dite « suffisamment significative » si sa valeur est suffisamment élevée pour être décomposée en plusieurs parts correspondants aux produits  $\alpha_j \epsilon_j$  des  $j$  complexes constitutifs des mélanges.

Une densité optique inférieure à 0,05 contient une information globale toujours décomposables mais renfermant une indétermination qu'il est impossible de lever. D'autre part, une longueur d'onde est significative si les variations de l'absorbance en fonction de la concentration analytique du métal et du ligand rendent compte de la formation de plus d'un complexe.

Il résulte de ces considérations que les extrémités des spectres expérimentaux ne renferment que peu d'informations significatives et ne sont pas utilisables pour une interprétation numérique multi-longueurs d'onde. De même, l'utilisation de mesures pour lesquelles les variations d'absorbances sont monotones permet difficilement de lever une certaine indétermination entre deux hypothèses voisines de constitution des solutions.

Le document expérimental obtenu pour l'étude de la formation des chlorocomplexes de cobalt(II) dans le méthanol se caractérise par des absorbances qui à certaines longueurs d'onde, illustrent clairement cette notion de « mesures suffisamment significatives » : valeurs très faibles de la densité optique, variations peu importantes en fonction des concentrations, spectres d'absorption superposés et faiblement modifiés dans la position de leurs maximums.

L'analyse des documents expérimentaux permet de prédire certaines limites de l'interprétation numérique des données spectrophotométriques ; elles se traduisent par des résolutions satisfaisantes pour deux modèles théoriques différents ou par des intervalles d'incertitudes très larges sur les paramètres ajustés.

Pour le traitement numérique des densités optiques expérimentales, nous avons retenu ( N solutions et L longueurs d'onde ) .

➤ En UV : ( N, L ) = ( 5, 8 ) ;  $205 \leq \lambda \leq 240$  nm.

( 5, 6 ) ;  $210 \leq \lambda \leq 235$  nm.

C : 0,05 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,8 et 1 mol.L<sup>-1</sup>.

$\lambda$  : 205 ; 210 ; 215 ; 220 ; 225 ; 230 ; 235 ; 240 nm.

➤ En Vis : ( N, L ) = ( 9, 7 ) ;  $520 \leq \lambda \leq 700$  nm

C : 0,2 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,85 ; 0,9 et 1M.

$\lambda$  : 520 ; 560 ; 600 ; 640 ; 660 ; 690 et 700 nm.

➤ En proche IR : ( N, L) = ( 4, 6 )       $1300 \leq \lambda \leq 1500 \text{ nm}$

C :  $5 \cdot 10^{-1}$  ; 1 ; 1,2 et 1,8 M

$\lambda$  : 1300 ; 1350 ; 1400 ; 1430 ; 1460 et 1500 nm.

## 2. Nombre de chlorocomplexes :

Une analyse initiale du document expérimental des spectres d'absorption permet de spéculer sur la présence d'au moins 2 complexes dans le méthanol, dans l'UV et le Vis. Le complexe le plus substitué est le  $\text{CoCl}_3^-$  identifié par la bande d'absorption caractéristique de la configuration tétraédrique. Il est difficile de dire si les modifications des absorbances pour les solutions les moins concentrées en chlorures rendent compte d'une ou deux autres espèces supplémentaires  $\text{CoCl}^+$  et (ou)  $\text{CoCl}_2$ .

## 3. Constantes de stabilité des chlorocomplexes du cobalt (II) :

Conformément à la première analyse du document expérimental, nous avons testé les modèles à 2 complexes et nous avons retenu les résultats représentés dans le tableau (III.7) pour le Vis et dans le tableau (III.8) pour le proche infrarouge.

En UV nous n'avons pas obtenu des valeurs des  $\beta_j$  car nous travaillons à la limite d'absorption d'une part et d'autre part peut être à cause que la forme des spectres que nous avons obtenus n'est pas une gaussienne.

Comme il fallait s'y attendre, le modèle [1, 2, 3] conduit à la valeur de  $\langle \sigma \rangle$  la plus basse puisque la fonction à minimiser comprend un nombre plus important de paramètres à optimiser que pour les modèle à 2 complexes.

**Tableau (III.7) :** Constantes de stabilité des chlorocomplexes du cobalt(II) en milieu méthanol dans le Vis : ( N, L ) = ( 9, 7 )  $520 \leq \lambda \leq 700$  nm

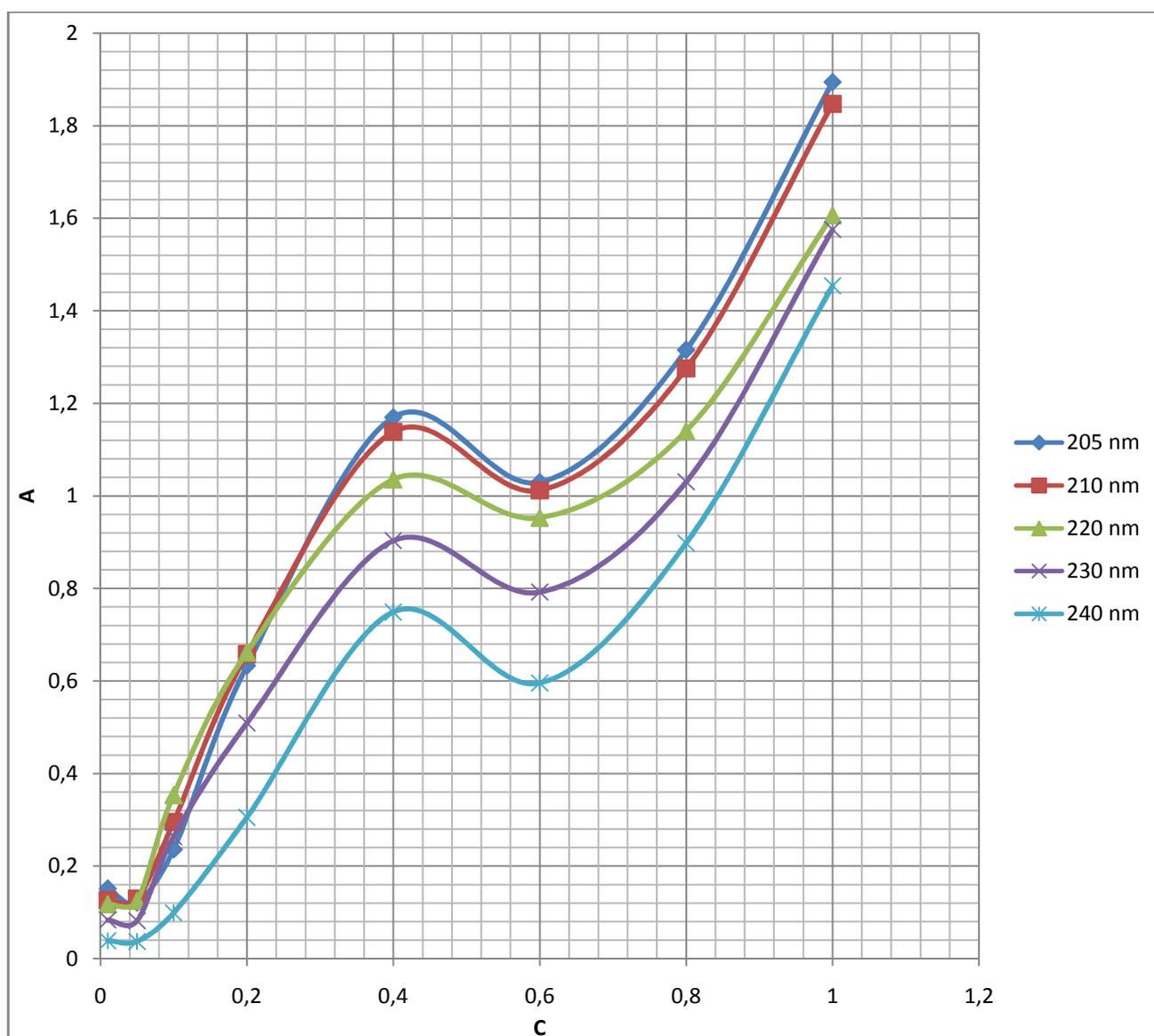
modèles constante de stabilité	[ 1 , 2 ]	[ 1 , 3 ]	[ 2 , 3 ]	[ 1, 2, 3 ]
( $\beta_1$ )	$6,34 \pm 4,07$	$5,23 \pm 4,82$	-----	$8,32 \pm 3,16$
( $\beta_2$ )	$11,29 \pm 7,91$	-----	$12,64 \pm 11,08$	$20,47 \pm 4,51$
( $\beta_3$ )	-----	$9,17 \pm 7$	$4,58 \pm 3,92$	$12,08 \pm 3,52$
< $\sigma$ >	0,17	0,21	0,28	0,09

**Tableau (III.8) :** Constantes de stabilité des chlorocomplexes du cobalt(II) en milieu méthanol dans le PIR : ( N, L ) = ( 4, 6 )  $13000 \leq \lambda \leq 15000$  nm

modèles constante de stabilité	[ 1 , 2 ]	[ 1 , 3 ]	[ 2 , 3 ]	[ 1, 2, 3 ]
( $\beta_1$ )	$5,18 \pm 3,31$	-----	-----	$4,08 \pm 2,93$
( $\beta_2$ )	$8,90 \pm 6,26$	-----	-----	$13,84 \pm 8,53$
( $\beta_3$ )	-----	-----	-----	$9,43 \pm 5,72$
< $\sigma$ >	0,24	-----	-----	0,13

**Tableau ( III.9) :** Absorbance des mélanges de chlorure de Co(II) dans l'UV en fonction de la concentration de chlorure avec cobalt- méthanol comme référence.

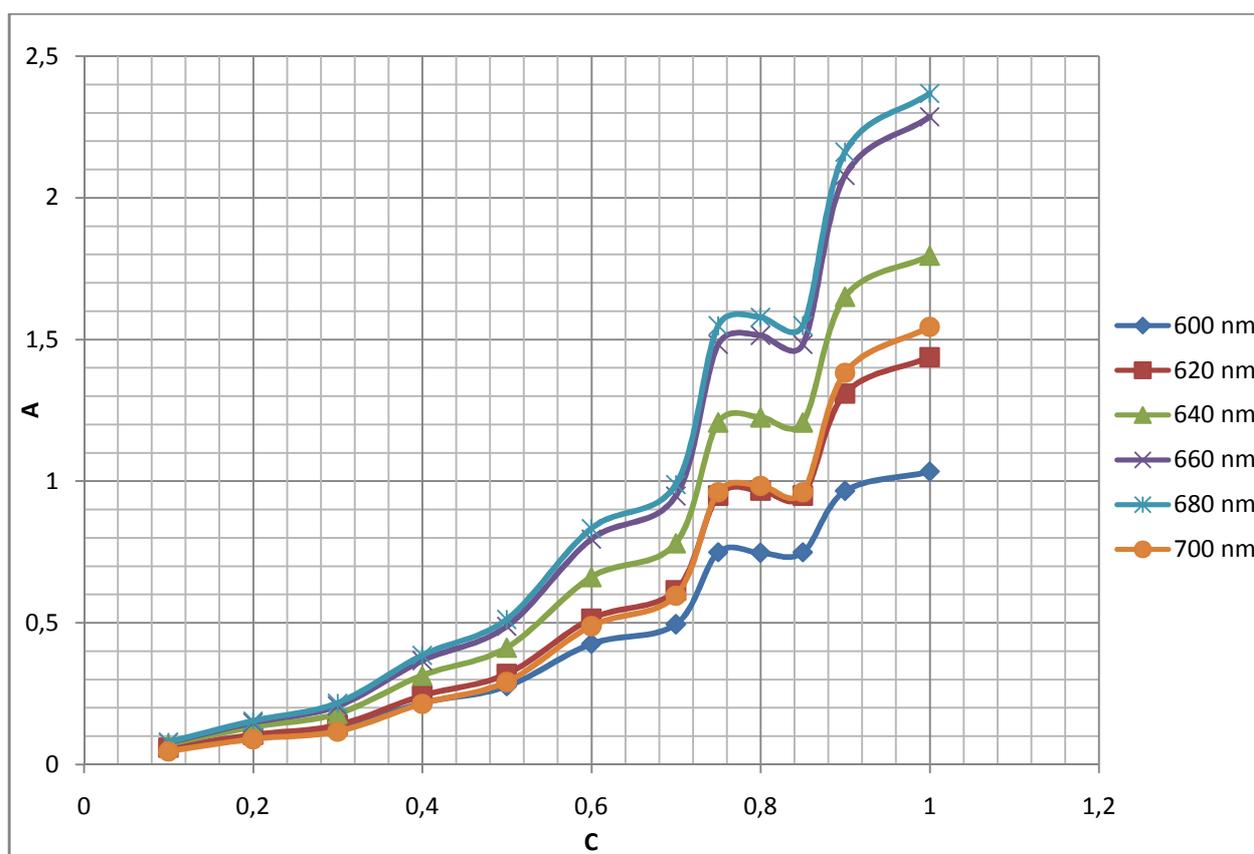
$\lambda(\text{nm})$	L'absorbance des mélanges							
	0,01M	0,05M	0,1M	0,2M	0,4M	0,6M	0,8M	1M
205	0,1511	0,1209	0,2356	0,6327	1,1694	1,0294	1,3153	1,8941
210	0,1262	0,1289	0,2951	0,6577	1,1383	1,0118	1,2752	1,8470
220	0,1172	0,1245	0,3532	0,6614	1,0354	0,9527	1,1404	1,6064
230	0,0835	0,0819	0,2637	0,5090	0,9030	0,7920	1,0304	1,5752
240	0,0384	0,0369	0,0988	0,3049	0,7489	0,5955	0,8979	1,4541



**Figure (III.4) :** L'absorption des mélanges de  $\text{Co}^{+2} - \text{Cl}^-$  en fonction de la concentration de chlorure en milieu méthanolique [ $A = f(C)$ ] dans l'UV.

**Tableau (III.10) :** Absorbance des mélanges de chlorure de Co(II) dans le Vis en fonction de la concentration de chlorure avec cobalt- méthanol comme référence.

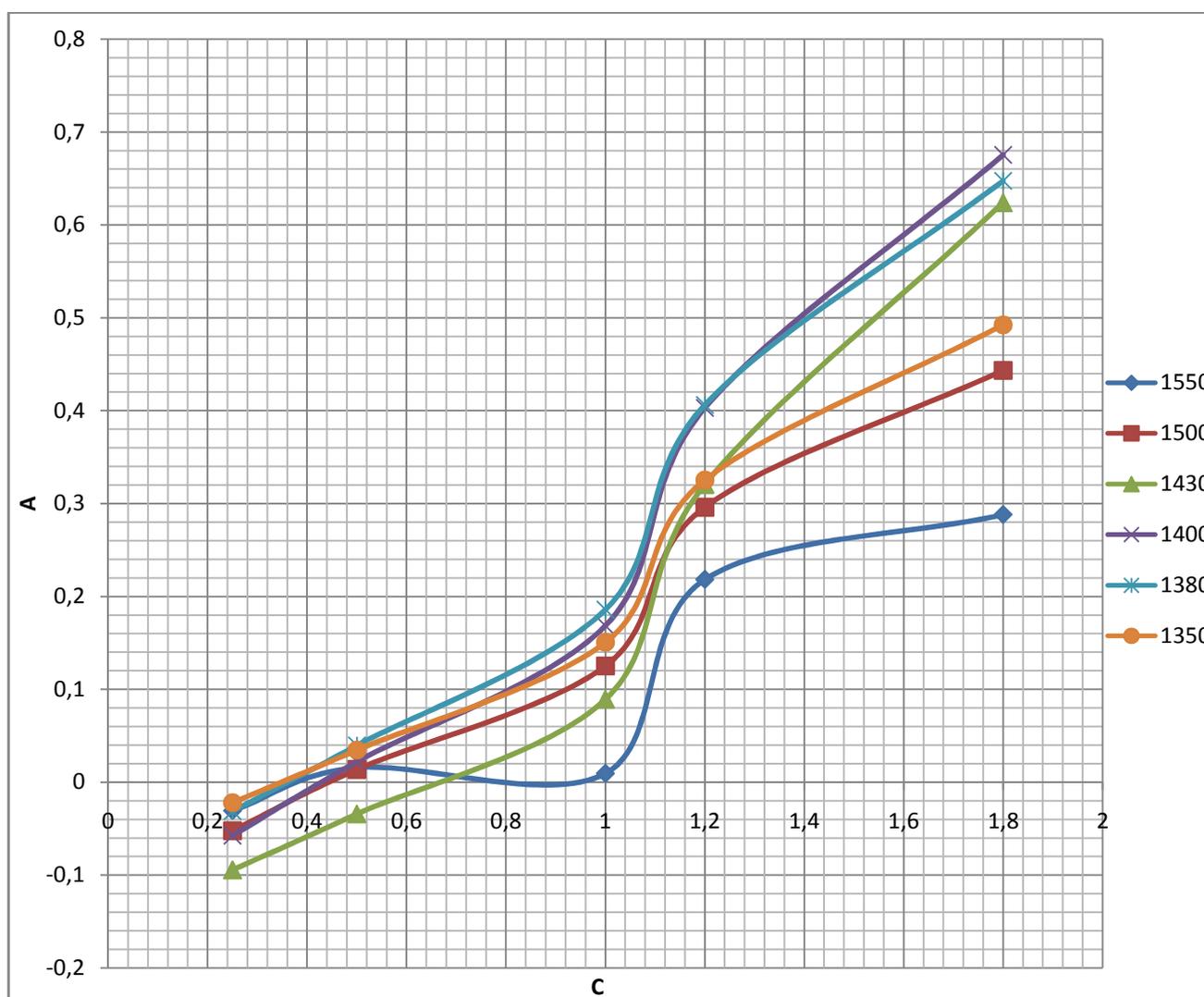
$\lambda(\text{nm})$	L'absorbance des mélanges											
	0,1M	0,2M	0,3M	0,4M	0,5M	0,6M	0,7M	0,75M	0,8M	0,85M	0,9M	1M
600	0,0585	0,1005	0,1284	0,2169	0,2757	0,4262	0,495	0,7489	0,7473	0,7489	0,9657	1,0338
620	0,0719	0,1055	0,1392	0,2432	0,3196	0,5149	0,6147	0,9493	0,9674	0,9493	1,3092	1,4376
640	0,0599	0,1323	0,1795	0,3145	0,4127	0,6618	0,7817	1,2076	1,2258	1,2076	1,6512	1,7961
660	0,0784	0,1484	0,2072	0,3671	0,4881	0,7957	0,9482	1,4829	1,515	1,4829	2,0787	2,286
680	0,0798	0,1541	0,2173	0,3857	0,5126	0,8334	0,9887	1,5489	1,5791	1,5489	2,1616	2,3682
700	0,0471	0,0899	0,117	0,2149	0,292	0,4891	0,597	0,9615	0,9841	0,9615	1,3829	1,545



**Figure(III.5):** L'absorption des mélanges de  $\text{Co}^{+2} - \text{Cl}^-$  en fonction de la concentration de chlorure en milieu méthanolique [ $A = f(C)$ ] dans le Vis.

**Tableau (III.11) :** Absorbance des mélanges de chlorure de Co(II) dans le Proche IR en fonction de la concentration de chlorure avec cobalt- méthanol comme référence.

$\lambda(\text{nm})$	L'absorbance des mélanges				
	0,25M	0,5M	1M	1,2M	1,8M
1550	-0.03046	0.01584	0.10096	0.21833	0.28807
1500	-0.0523	0.01365	0.12503	0.29602	0.44339
1430	-0.0944	-0.03414	0.08935	0.32056	0.62398
1400	-0.05753	0.02209	0.16849	0.40294	0.67526
1380	-0.03124	0.03955	0.18587	0.40616	0.64744
1350	-0.0219	0.03465	0.15059	0.3253	0.49228



**Figure (III.6) :** L'absorption des mélanges de  $\text{Co}^{+2} - \text{Cl}^-$  en fonction de la concentration de chlorure en milieu méthanolique [ $A = f(C)$ ] dans le Proche IR.

# conclusion générale

Nous avons étudié la complexation du chlore avec le cobalt(II) dans les solutions méthanoliques. Ce travail s'intègre dans un programme de recherche de notre laboratoire concernant la complexation des métaux de transition avec les ligands d'intérêts thérapeutiques.

L'étude a été effectuée à 25°C et à force ionique constante. La concentration analytique du cobalt (II) est maintenue constante, celle des ligands augmente progressivement de zéro jusqu'à 1M du chlorure dans le méthanol dans le domaine de l'UV et du Vis et jusqu'à 1,8 M dans le proche infrarouge.

Comme les solutions du cobalt (II) et de chlorure absorbent dans les trois domaines Ultra-violet ; Visible et le proche infrarouge, nous avons utilisé comme technique d'analyse la spectrophotométrie d'absorption.

Pour interpréter la formation de ces complexes, nous nous sommes basé sur 3 méthodes :

- Méthode d'analyse du spectre expérimental ;
- Méthode graphique de KRUH ;
- La méthode de calcul en utilisant le programme SIRKO.

La méthode d'analyse des spectres expérimentaux montre la présence d'au moins deux complexes sinon trois et nous remarquons aussi que le quatrième complexe n'existe pas, donc le changement de structure se fait entre le premier et le deuxième complexe si nous considérons qu'il y a trois complexes.

La méthode graphique de KRUH nous a permis de calculer la première constante de stabilité dans les trois domaines spectraux :

$$\text{UV} \quad \log \beta_1 = 0,639 ;$$

$$\text{Vis} \quad \log \beta_1 = 0,532 ;$$

$$\text{PIR} \quad \log \beta_1 = 0,033.$$

La méthode de calcul nous a permis de trouver les valeurs des constantes de stabilité des modèles proposés et de trouver le meilleur modèle pour les chlorocomplexes dans le méthanol, à savoir le modèle [ 1, 2, 3 ].

$$\text{UV} \quad \log \beta_1 = \text{-----} ; \quad \log \beta_2 = \text{-----} ; \quad \log \beta_3 = \text{-----} ;$$

$$\text{Vis} \quad \log \beta_1 = 0,920 ; \quad \log \beta_2 = 1,311 ; \quad \log \beta_3 = 1,08.$$

$$\text{PIR} \quad \log \beta_1 = 0,610 ; \quad \log \beta_2 = 1,14 ; \quad \log \beta_3 = 0,974.$$

Nous pouvons conclure que les trois complexes sont plus stables dans le Vis que dans le proche infrarouge, malgré que leur stabilité reste très faible.

# REFERENCES

- [1] F.A. Cotton, G. Wilkinson. Livre "Advanced Inorganic Chemistry", 5ème Edn, p. 727, et 730, John Wiley et fils, New York (1988).
- [2] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, p. 768, (1980).
- [3] H. Hubacek, B. Stacie, V. Gutmann, *Monatsh. Chem.*, 94, 1118, (1963).
- [4] V. Gutmann, G. Hampel. R.G. Masaguer. *Monatsh. Chem.*, 94, 822 (1963).
- [5] V. Gutmann, H. Bardy. *Monatsh. Chem.*, 99, 763 (1968).
- [6] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, p. 768, (1980).
- [7] E. P. Buchikhin, A. M. Chekmarev, A. Yu. Kuznetsov, A. V. Ulanov, *General Chemistry*, 74, 6, pp. 818\_820(2004).
- [8] M. Ichihashi, H. Wakita, I. Masuda, *Solution Chemistry*, 13, 7, (1984).
- [9] A. Chioub-Fellah, F. Vierling, J. Meullemeestre, M. Schwing, M. Khan, *Coord. Chem.*, 62, 1572-1583, (2009).
- [10] S. A. Barakat, M. Rusan, D. T. Burns, *Anal. Chim. Acta.*, 355, 163 (1997).
- [11] S. B. Jadhav, S. S. Utekar, A. J. Kulkarni, A. Varadarajan, S. P. malve, *Talanta*, 46, 1425 (1998).
- [12] A. B. Tejam, N. V. Thakkar, *Indian J. Chem. Techn.*, 5, 155(1998).
- [13] M. Stefova, T. Stalov, K. Stojanoski, *Anal. Lett.* 30, 2723 (1997).
- [14] F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame and A. Saceo, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4157 (1961).
- [15] S. G. Aggarwal, K. S. Patel, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 362, 571(1998).
- [16] E. V. Alonso, J. M. C. Pavon, A. Rios, M. Valcarcel, *Talanta*, 43, 1941(1996).
- [17] E. Bentouhami, M. A. Khan, J. Meullemeestre, M. J. Schwing, F. Vierling., *Polyhedron*, 11, 2179 (1992).
- [18] S. Ishiguro, B. G. Jeliaskova and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 1143 (1985).
- [19] S. Ishiguro, K. Ozutsumi and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 531 (1987).
- [20] S. Ishiguro, K. Ozutsumi and H. Ohtaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 84 (1988).
- [21] K. Fujii, Y. Umebayashi, R. Kanzaki, D. Kobayashi, R. Matsuura and S. Ishiguro, *J Sol. Chem.*, 34 739 (2005).
- [22] H. Suzuki, Doctor thesis (Tokyo Institute of Technology, Japan, 1989).

- [23] G.LEFEBVRE, L.SAJUS PH.TEYSSIE, *Catalyse par complexes de coordination*, Paris, (1972).
- [24] Jean-Claude Bünzli, *chimie de coordination*, chapitre I, (2008).
- [25] Cotton, Frank Albert; Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo *Advanced Inorganic Chemistry*. pp. 1355. (1999).
- [26] Miessler, Gary L.; Donald Arthur Tarr. *Inorganic Chemistry*. pp. 642, 315,316(1999).
- [27] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Complexe\\_\(chimie\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Complexe_(chimie)).
- [28] Gary Wulfsberg, *chimie inorganique*, traduit en français à paris, (2002).
- [29] J.L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.*, **105**, 77(1990).
- [30] ADDISON, C. C. : *The int. Conf. Non-Aqueous Solvent Chmistry*, McMaster Univ., Hamilton/Ontario, (1967)
- [31] V. Gutmann, *Coord. Chem. In Non-aqueous solutions*, Wien. New York (1968).
- [32] AUDRIETH, L. F., and F. KLEINBERG : "Non-Aqueous solvents" , J.Wiley and sons, New York 1953.- V. GUTMANN, *Quart. Revs. (London)* 10, 451 (1956).
- [33] SPANDAU, H., and H. HATTWIG: *Z; anorg. Allg. Chem.* 295, 281 (1958).
- [34] JANDER, *Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmittelen*, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1949).
- [35] BRONSTED, J. N.: *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* 42, 78 (1923), *J. physic. Chem.* 20, 777 (1926), *Ber.* 61, 2079 (1928), *Z. physik. Chem. (A)* 163, 307 (1933), 162, 128 (1933), 169, 52 (1937).
- [36] LOWRY, T. M. : *J. Soc. Chem. Ind.* 42, 43 (1923).
- [37] SPANDAU, H., and V.GUTMANN: *Angew. Chem.* 64, 93 (1952).
- [38] DRAGO, R.S., and K.F. PURCELL in: "Non-Aqueous solvents system," Ed. T. C.WADDINGTON, Academic Press, London and New York (1965).
- [39] POPOV, A. I.: Chapter 2 in Vol. I, "Techniques in inorganic Chemistry," Ed. H. B JONASSEN, and A. WEISSBERGER, p.37-102, Interscience, New York, London (1963).
- [40] D.F. Shriver, P.W. Atkins, *Chimie inorganique*, Traduction française, De Boeck Université, Paris, (2001).
- [41] H. Bethe, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 3, 135 (1929) ; J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 41, 208 (1932).
- [42] Harris, D., Bertolucci, M., *Symmetry and Spectroscopy*. New York, Dover Publications (1989).

- [43] Bird, D. D. and Day, P., *J. Chem. Phys.*, Vol. 49, no. 1, pp. 392-403. (1968).
- [44] Orgel, L. E., *Quart. Rev.*, Vol. 8, no. 4, pp. 422-450 (1954).
- [45] Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Amsterdam: Elsevier, (1984).
- [46] Sone, K. and Fukuda, Y., *Inorganic Thermochromism*, Berlin: Springer, (1987).
- [47] Yanush, O., Halopennen, I., Markova, T., et al., in *Proc. GPD Conf., Tampere (Finland)*, PP. 815-817(2001).
- [48] Arutjunjan, R. E., Markova, T., Halopenen, I., et al., in *Proc. SPIE "Advanced Optical Materials and Devices. Tartu, Vol. 5946*, pp. 346- 352 (2005).
- [49] James HENKEL, *Essentials of drug product quality* (p 130,133), The Mosby Company (1978).
- [50] L. S. Gomes Teixeira, A. Costa, J. Iio Rosa, *Mikrochim. Acta*, 137, 29-33 (2001).
- [51] M. Yaman, S. Gucer, *Analisis*, 23, 168 (1995).
- [52] Aldrich-chimie s.a.r.l. 27, Fossé des Treize, Strasbourg France.
- [53] J. Dutta, S. Basu, *Fresenius J. Anal. Chem.* 360, 125 (1998).
- [54] *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, 69<sup>th</sup> edition, (1988-1989).
- [55] M. Vranes, S.B. Gadzuric, I.J. Zsigrai, *J. Mol. Liq.* 135 (135) (2007).
- [56] J.L. Beltrán, R. Codony, M.D. Prat, *Anal. Chim. Acta* 276, 441(1993).
- [57] Jelena Savovic, Ruzica Nikolic, David H. Kerridge, *Fluid Phase Equilibria*, 118, 143-151 (1996).
- [58] H. Ohtaki, T. Yamaguchi, and M. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 701 (1976).
- [59] M. Elleb, J. Meullemeestre, M. J. Schwing, F. Vierling. *Inorg. Chem.*, 19, 2699 (1980).
- [60] M. A. Khan, J. Meullemeestre, M. J. Schwing, F. Vierling. *Polyhedron*, 9, 2613 (1990).
- [61] M. A. Khan, M. J. Schwing-Weill. *Inorg. Chem.* 15, 2202 (1976).
- [62] V. I. Vetrogon, N. G. Lukyanenko, J. Schwing-Weill et F. Arnaud-Neu, *Talanta*, 41, p 2105-2112, (1994).
- [63] R. M. Wallace, *J. Phys. Chem.*, , 64, 886 (1960).
- [64] Z. Z. Hugus and A. A. El Awady, *J. Phys. Chem.*, 75(19), 2954 (1971).
- [65] M. Elleb, Thèse de docteur.ingénieur à l'école Européenne des Hautes Etudes des industries chimiques de Strasbourg (E.H.I.C.S) (1980).
- [66] J. Bye, R. Hugel, G. Schorsch et R. Strosser, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1146 (1964). [67] O. Benali-baïtchi, E. Wendling. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1217 (1975).

- [68] D. L. Wertz and R. F. Kruh, *J. Chem. Phys.* 50, 4313 (1969).
- [69] D. L. Wertz and R. F. Kruh, *Inorg. Chem.* 9, 595 (1970).
- [70] H. Lee, Y. Matsumoto, T. Yamaguchi, and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56-62, 443 (1983).
- [71] M. Magini, *J. Chem. Phys.* 74, 2523 (1981).
- [72] Bershtein. I. Ya. And Kaminskii, Yu. L., *Spektrophotometricheskii analiz, Organichesk oi Khimi (spectrophotometric Analysis In Organic Chemistry)*, Leningard (1975).
- [73] Z. Libu~, *Inorgan. Chem.* 12, 2972 (1973).
- [74] S. Ishiguro, K. Ozutsumi and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 531 (1987).
- [75] K. Ozutsumi and S. Ishiguro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86, 271 (1990).
- [76] S. Ishiguro, K. Ozutsumi, M. Miyauchi and H. Ohtaki, *Inorg. Chem.*, 28, 3258 (1989).
- [77] F. Djabi, J. Meullemeestre, F. Vierling, G. Bouet, M. A. Khan. *Bull. Soc. Chim. FR.* 131, 53 (1994).
- [78] A. Chiboub-Fellah, M. A. Khan, J. Meullemeestre, C. Spies, F. Vierling. *Transition Met. Chem.*, 24, 135 (1999).
- [79] T. Djekic, Z. Zivkovic, A. G. J. Van der Ham, A. B. de Haan. *Appl. Catal. A*, 312, 144 (2006).
- [80] K. Hirose. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 39. 193 (2001).
- [81] C. Lorber, R. Coukroun, J. P. Costes, B. Donnadieu. *C. R. Chimie* , 5, 251 (2002).
- [82] S. Lechat, M. A. Khan, G. Bouet and F. Vierling, *Inor 9. Chim. Acta*, **211**, 33 (1993).
- [83] K. Kurzak, I. K. Biernacka, B. Zurowska, *Journal of Solution Chem*, 28, 2 (1999).
- [84] Mustayeen Khan, Gilles Bouet , Roomina Tanveer, Riaz Ahmed, *Inorganic Biochemistry* 75, 79–83(1999)
- [85] H.B. Silber, M. Murguia, *Inorg. Chem.* 24, 3794 (1985).
- [86] S. Ishiguro, K. Ozutsumi, *Inorg. Chem.* 29, 1117 (1990).
- [87] J. Bjerrum, *Coord. Chem. Rev.* 100, 105 (1990).
- [88] H. Waki, Y. Miyazaki, *Polyhedron* 8, 859(1989).
- [89] J. Tripković, R. Nikolić, D.H. Kerridge, *J. Serb. Chem. Soc.* 54 (1989) 527.
- [90] S.B. Gadžurić, I.J. Zsigrai, R.M. Nikolić, *J. Mol. Liq.* 83 (1999) 75.

- [91] Jelena Savovic, Ruzica Nikolic, David H. Kerridge, *Fluid Phase Equilibria*, 118, 143-151 (1996).
- [92] I.J. Zsigrai, S.B. Gadzuric, R. Nikolic, L. Nagy, *Z. Naturforsch.* 59a (2004) 602.
- [93] J. Savovic, R. Nikolic, D. Veselinovic, *J. Solution Chem.* 33 (287) (2004),
- [94] I.J. Zsigrai, S.B. Gadzuric, B. Matijevic, *Z. Naturforsch.* 60, 201 (2005).
- [95] Mustayeen Khan, Gilles Bouet, *Transition Met. Chem.*, 21,231 234 (1996).
- [96] Eleni K. Efthimiadou a,b, Alexandra Karaliota b, George Psomas, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 18, 4033–4037 (2008).
- [97] Garoufis, A.; Kasselouri, S.; Raptopoulou, C. P. *Inorg. Chem. Commun.*, 3, 251(2000).
- [98] Jimenez-Garrido, N.; Perello, L.; Ortiz, R.; Alzuet, G.; Gonzalez-Alvarez, M.; Canton, E.; Liu-Gonzalez, M.; Garcia-Granda, S.; Perez-Priede, M. J. *Inorg. Biochem.*, 99, 677 (2005).
- [99] Lopez-Gresa, M. P.; Ortiz, R.; Perello, L.; Latorre, J.; Liu-Gonzalez, M.; Garcia-Granda, S.; Perez-Priede, M.; Canton, E. J. *Inorg. Biochem.*, 92, 65 (2002).
- [100] Efthimiadou, E. K.; Psomas, G.; Sanakis, Y.; Katsaros, N.; Karaliota, A. J. *Inorg. Biochem.*, 101, 525 (2007).
- [101] Tarushi, A.; Christofis, P.; Psomas, G. *Polyhedron*, 26, 3963 (2007).
- [102] Efthimiadou, E. K.; Karaliota, A.; Psomas, G. *Polyhedron*, 27, 1729, (2008).
- [103] T. S. Markov, O. V. Yanush, *Applied chem.* 81, 5, pp. 779-785, (2008).
- [104] L. I. Katzin and E. Gebert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 5464 (1950).
- [105] D. A. Fine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1140 (1962).
- [106] E. Wendling, O. Benali-Baitich and G. Yaker, *Rev. Chim. Miner.*, 8, 559 (1971).
- [107] A. H. Zeltman, N. A. Tiatwiyoff and L. O. Morgan, *J. Phys.Chem.*, 72, 121 (1968).
- [108] J. Bjerrum, A. S. Halonin and L. H. Skibsted, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 32, 429 (1978).
- [109] A. Chiboub Fellah, Doctoral Thesis, Universit6 Louis Pasteur, Strasbourg, January (1991).
- [110] Bersuker, I. B., *EleKtronnoe stroenie i svoist va koordinatsionnykh soedinenii*

(Electronic structure and properties of coordination compounds), Leningard:  
khimya, (1987).

[111] Drago, R. S., Physical Methods In Chemistry, Philadelphia: Saundres, (1977).

[112] Kryukov, A. I. and Kuchmii, S. Ya., Fotokhimiya kompleksov Perekhodnykh  
metallov (Photochemistry of complexes of transition Metals), Kiev: Naukova  
Dumka, (1989).

[113] Zofia Libu, Hanna Tialowska, Journal of Solution Chemistry., 4, 12 (1975).

[114] D. Nayak, D. Mukherjee, A. Banerjee, J Radioanal Nucl Chem., 283, 477-480  
(2010).

[115] R. Kruh, J. Am. Chem. Soc., 76, 4865 (1954).

## ملخص

يتمثل هذا العمل في دراسة تكوين الكوبالت (II) مع أيونات الكلور كلقن في مذيب مانح للبروتونات و هو المثنول. أجريت القياسات باستعمال الطريقة الطيفية حصريا في مجال امتصاص واسع ممتد من : الفوق البنفسجي (UV) ، المرئي (Vis) و الأشعة تحت الحمراء القريبة (PIR) تحت حرارة تعادل درجتها 25°م. اهتمنا في فصل النمذجة (فصل خاص بتحديد النماذج) لتعيين ثوابت الاتزان للمركبات أحادية النوى المشكلة تناعيا، باستعمال برنامج حسابي "SIRKO"، يعتمد على طريقة "المربعات الصغرى" الرياضية، بينت هذه الدراسة تشكيل ثلاث مركبات "كلوروكوبالت":  $\text{CoCl}^+$  ،  $\text{CoCl}_2$  ،  $\text{CoCl}_3^-$  ، مع ثوابت الاتزان :  $\log\beta_1 = 0,92$  ،  $\log\beta_2 = 1,31$  و  $\log\beta_3 = 1,08$

توجهنا في مناقشة النتائج إلى اتزان المركبات المعرفة كما اهتمنا بتغيير البنية من الهندسة البنيوية السداسية ذات التناظر  $O_h$  إلى الهندسة البنيوية الرباعية ذات التناظر  $T_d$ .

**الكلمات المفتاحية:** الطيفية، المركبات الكلورية للكوبالت(II)، ثابت الاتزان، التغييرات البنيوية

## Résumé :

Ce travail consiste en une étude de la complexation du cobalt (II) avec les ions chlorure comme ligand dans un solvant protique à savoir le méthanol.

Les mesures ont été effectuées en utilisant exclusivement la méthode spectrophotométrique dans un large domaine d'absorption de l'ultra Violet ; le visible et le proche infrarouge à température de 25°C. Dans la partie modélisation, nous nous sommes intéressés à la détermination des constantes de stabilité des chlorocomplexes mononucléaires successivement formés, en utilisant un programme de calcul « SIRKO », basé sur la méthode mathématique des moindres carrés. Cette étude a révélé la formation de trois chlorocomplexes :  $\text{CoCl}^+$  ;  $\text{CoCl}_2$  ; et  $\text{CoCl}_3^-$  avec des constantes de stabilité  $\log \beta_1 = 0,92$  ,  $\log\beta_2 = 1,31$  , et  $\log\beta_3 = 1,08$ .

La discussion des résultats s'intéresse à la stabilité des complexes identifiés ainsi qu'au changement de structure de la géométrie octaédrique de symétrie  $O_h$  vers la géométrie tétraédrique de symétrie  $T_d$ .

**Mots clés :** spectrophotométrie ; chlorocomplexes de cobalt(II) ; constante de stabilité ; modifications structurale.

## Abstract

This work consists in a complexation study of cobalt (II) with chloride ion as ligand in a protic solvent namely "the methanol".

Measurements were performed using exclusively a spectrophotometric method in a large absorption domain of the ultra Violet; the visible and the near infra red at a temperature of 25°C. in the modelisation part, we were interested by the stability constants determination of mononuclear chlorocomplexes successively formed, using the calculation program "SIRKO", based on the least-squares mathematical method. This study revealed formation of three chlorocomplexes  $\text{CoCl}^+$  ;  $\text{CoCl}_2$  ; and  $\text{CoCl}_3^-$  with stability constants  $\log \beta_1 = 0,92$  ,  $\log\beta_2 = 1,31$  , et  $\log\beta_3 = 1,08$ .

Results discussion is about stability of the identified complexes and the structural modification from octahedral geometry of symmetry  $O_h$  to the tetrahedral one of symmetry  $T_d$ .

**Keywords :** spectrophotometry ; chlorocomplexes of cobalt(II); stability constant; structural modifications.