

Exercice XVI-1 : Champ Cristallin

Énoncé

1 Configurations électroniques du cobalt et de ses ions

Le cobalt ($Z=27$) peut donner des ions cobalt (II) et cobalt (III) par perte de deux ou trois électrons de valence.

- 1a** Donner la configuration électronique du cobalt dans son état fondamental.
- 1b** Donner les trois configurations électroniques envisageables pour l'ion Cobalt (II) selon que le cobalt perd 2 électrons s , 1 électron s et un électron d ou deux électrons d .
- 1c** Comparer les énergies orbitales de l'ion cobalt (II) pour chaque configuration électronique envisagée en présentant le résultat sous la forme : $E(\text{Co (II)}) = E(e^- \text{ de cœur}) + E(e^- \text{ externes})$.
Le calcul de l'énergie orbitale des électrons de cœur $E(e^- \text{ de cœur})$ n'est pas demandé.
En déduire la configuration électronique la plus stable pour l'ion cobalt (II).

2 Théorie du champ cristallin

Les ions cobalt (II) et cobalt (III) donnent en présence de ligands des ions complexes de structure octaédrique.

- 2a** Préciser, pourquoi, dans un complexe octaédrique, les orbitales d sont séparées en deux groupes d'énergie différente.
Représenter schématiquement, un diagramme traduisant la levée partielle de dégénérescence des OA d .
- 2b** En admettant que dans le cas des ions cobalt (II) et cobalt (III), l'eau est un ligand à champ faible et l'ammoniac un ligand à champ fort, représenter le remplissage des niveaux électroniques $3d$ des ions complexes suivants :
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ion hexaaquacobalt (II), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ion hexaamminecobalt (II),
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ion hexaaquacobalt (III), et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ion hexaamminecobalt (III).
- 2c** Ces ions sont ils paramagnétiques ou diamagnétiques ?
- 2d** Justifier le caractère plus réducteur de l'ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ par rapport à l'ion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

2e On appelle énergie molaire de stabilisation du champ cristallin (ESCC) la différence entre l'énergie molaire de la configuration et l'énergie molaire des électrons dans l'environnement sphérique. Calculer l'ESCC pour les ions $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Les valeurs numériques nécessaires sont rassemblées en début de problème.

Données :

| élément | H | C | N | Cl |
|---|-----|------|------|------|
| numéro atomique | 1 | 6 | 7 | 17 |
| masse molaire atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 1,0 | 12,0 | 14,0 | 35,5 |

Énergie molaire d'éclatement du champ cristallin : Δ_o ; Energie moyenne d'appariement de deux électrons : P

| | $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ |
|--|--|-----------------------------------|
| | + | + |
| Δ_o ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 218 | 274 |
| P ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 226 | 226 |

Formes des OA d.

