

## 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 :  $\Delta_o$  ; Energie moyenne d'appariement de deux électrons : P**

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

**Formes des OA d.**

