

Le sujet comporte 40 questions pour un total de 102 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

I) L'azote et l'oxygène [CCP PC 2008 – Chimie 2]

1. L'azote et l'oxygène ont respectivement pour numéro atomique $Z(N) = 7$ et $Z(O) = 8$. Quelles sont leurs orbitales atomiques (OA) de valence avec leurs remplissages ? Donner la représentation conventionnelle de ces OA dans un référentiel cartésien de type (x, y, z) en précisant leurs signes.

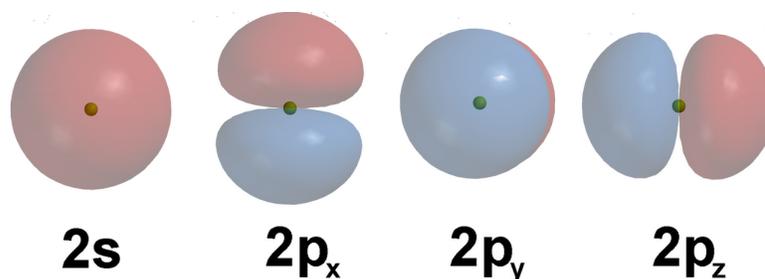
(3)

Solution: Les configurations électroniques sont :



Les OA de valences sont les $2s$ et les $2p$.

On peut représenter les OA :



On rappelle dans le tableau ci-dessous les règles de Slater utiles au calcul des facteurs d'écran σ_{j-i} pour un électron i occupant une orbitale atomique de nombre quantique principal n , dont la charge du noyau est écranté par un électron j situé dans une orbitale atomique de nombre quantique principal n' .

	$1s$	ns, np	nd, nf
$n' < n-1$		1	1
$n' = n-1$		0,85	1
$n' = n$	0,30	0,35	0,35
$n' > n$	0	0	0

2. Calculer les charges effectives $Z_{n,l}^*$ ressenties par les différents électrons de valence de nombres quantiques n et l pour l'azote et l'oxygène.

(2)

Solution: Pour l'atome d'azote :

$$Z_N^* = Z - \sigma = 7 - (2.0, 85 + 4.0, 35) = 3, 9.$$

Pour l'atome d'oxygène :

$$Z_O^* = Z - \sigma = 8 - (2.0, 85 + 5.0, 35) = 4, 55.$$

Par analogie avec les ions hydrogénoïdes, Slater a proposé d'associer à une orbitale atomique de nombre quantique n et l une énergie $E_{n,l}$, appelée énergie orbitalaire, définie pour les 3 premières périodes de la classification périodique par la relation :

$$E_{n,l} = -\frac{13, 6 \cdot Z_{n,l}^{*2}}{n^{*2}} \text{ (eV)}$$

3. Calculer cette énergie pour les électrons de valence de l'azote et de l'oxygène. (2)

Solution: Pour l'atome d'azote :

$$E_N = -\frac{13, 6 \cdot 3, 9^2}{2^2} = -51, 7 \text{ eV.}$$

Pour l'atome d'oxygène :

$$E_O = -\frac{13, 6 \cdot 4, 55^2}{2^2} = -70, 4 \text{ eV.}$$

4. Donner les formules de Lewis correspondant aux molécules de diazote et de dioxygène. (2)

Solution:

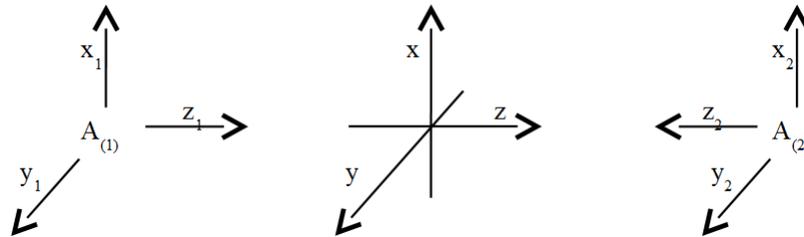


On se propose de décrire la formation des molécules de diazote et de dioxygène à partir de la construction de leur diagramme énergétique d'orbitales moléculaires (OM) ne prenant en compte que les orbitales atomiques (OA) de valence.

5. Rappeler les conditions générales que doivent satisfaire les OA pour pouvoir interagir et conduire à la construction d'OM par combinaison linéaire. Quel est le nombre d'OM ainsi construites dans le cas du diazote et du dioxygène ? (2)

Solution: Les OA doivent être de même symétrie et proches en énergie.
On construira 8 OM pour le diazote et le dioxygène.

On se place dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire A_1-A_2 (1 et 2 sont des indices servant à différencier les deux atomes constitutifs de la molécule diatomique) pour laquelle on se limitera à des interactions entre deux OA identiques χ_1 et χ_2 pour la construction de chaque OM. Les référentiels propres à chaque atome choisis pour repérer leurs OA sont indiqués dans la figure ci-dessous.



Les expressions des OM liante et antiliante, notées respectivement φ_+ et φ_- , sont :

$$\varphi_+ = A(\chi_1 + \chi_2) \text{ et } \varphi_- = B(\chi_1 - \chi_2).$$

Les paramètres A et B sont réels. De plus, les deux OA χ_1 et χ_2 sont de même signe et normées, c'est-à-dire que l'intégrale sur tout l'espace de leur carré est égale à 1.

6. Ecrire les conditions de normalisation des OM φ_+ et φ_- . En déduire les expressions de A et de B en fonction du paramètre S défini par $S = \int \chi_1 \cdot \chi_2 \cdot dV$. Préciser la signification et le signe de S .

(4)

Solution: Les conditions de normalisation sont :

$$\int_{\text{espace}} \varphi_+^2 \cdot d\tau = 1 \text{ et } \int_{\text{espace}} \varphi_-^2 \cdot d\tau = 1$$

En développant l'expression de φ_+^2 et φ_-^2 , on obtient :

$$A = \frac{1}{\sqrt{2 + 2 \cdot S}} \text{ et } B = \frac{1}{\sqrt{2 - 2 \cdot S}}.$$

S est l'intégrale de recouvrement : $S > 0$ pour une OM liante et $S < 0$ pour une OM antiliante.

Dans le cadre de la théorie de Hückel, les énergies E des OM φ_+ et φ_- sont racines du déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - E.S \\ \beta - E.S & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

Les différents termes sont α l'intégrale coulombienne et β l'intégrale de résonance. Ces deux énergies sont négatives.

7. Calculer les énergies E_+ et E_- des OM respectives φ_+ et φ_- en fonction de α , β et S . (4)

Solution: Le déterminant s'écrit :

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - E.S)^2 = 0$$

La résolution donne : $\alpha - E = \pm(\beta - E.S)$.

L'énergie de l'OM liante étant plus basse en énergie, on en déduit :

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \text{ et } E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}.$$

8. Calculer et comparer les valeurs absolues des énergies de stabilisation ΔE_+ et de déstabilisation ΔE_- apportées par la formation de ces OM par rapport à l'énergie α des orbitales atomiques χ_1 et χ_2 . (2)

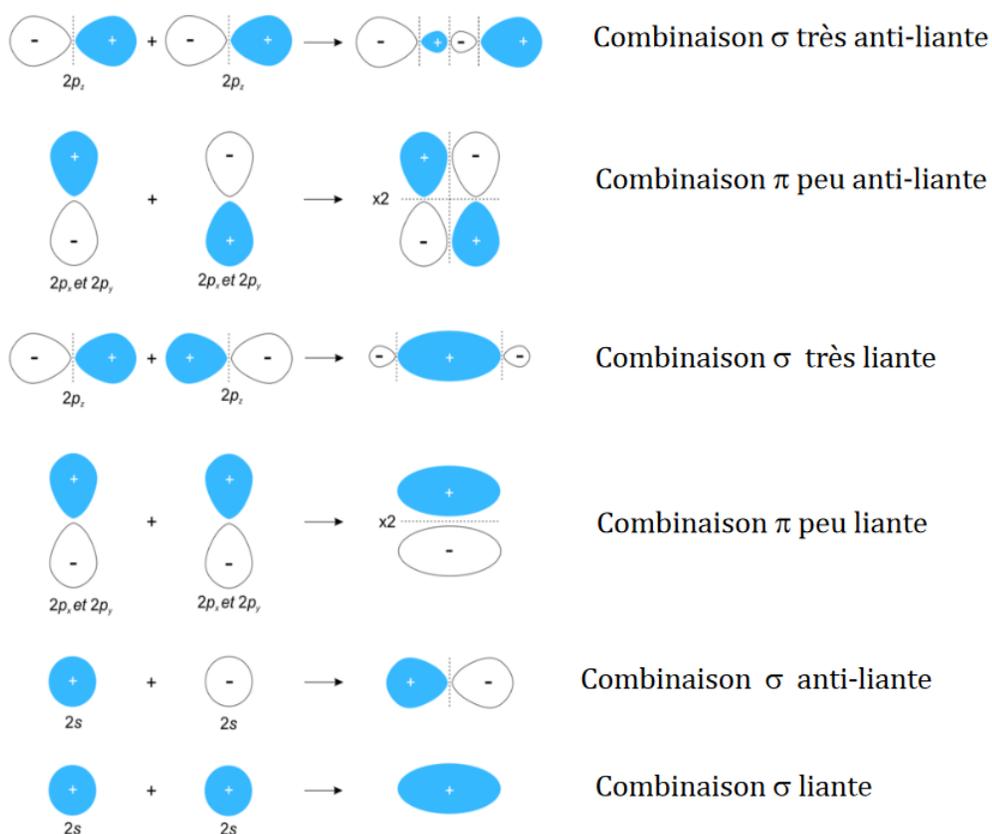
Solution: L'énergie de stabilisation s'écrit :

$$\Delta E_+ = E_+ - \alpha = -\frac{\alpha.S - \beta}{1 + S}.$$

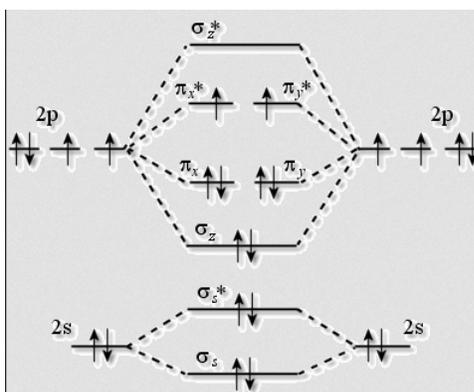
L'énergie de déstabilisation s'écrit :

$$\Delta E_- = E_- - \alpha = \frac{\alpha.S - \beta}{1 - S}.$$

9. A l'aide de schémas respectant les choix de référentiels faits précédemment, représenter les OM formées par la combinaison linéaire une à une des OA de valence de l'oxygène et de l'azote. Indiquer leurs signes ainsi que leurs types : σ (liant), σ^* (antiliant), π (liant) ou π^* (antiliant). (4)

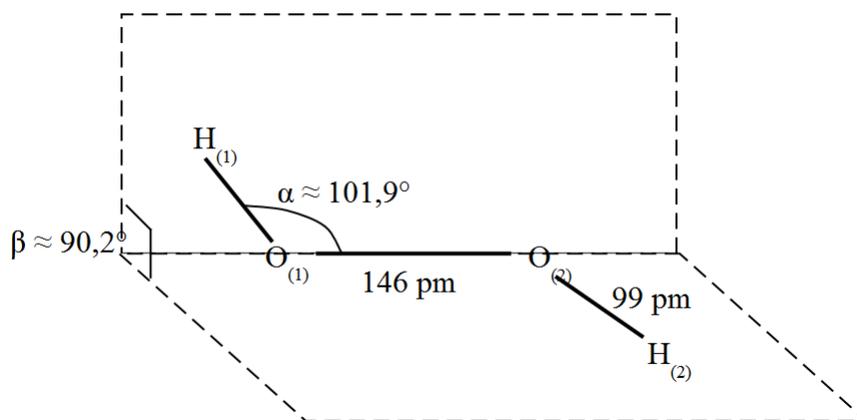
Solution:

10. Construire le diagramme énergétique des OM dans le cas du dioxygène et indiquer la configuration électronique fondamentale de cette molécule. Quelle propriété magnétique est à prévoir pour le dioxygène ? Quel est le spin total de cette molécule ? (6)

Solution:

La molécule est paramagnétique. Le spin total vaut 1.

Le diagramme énergétique d'OM établi précédemment permet d'expliquer la géométrie de la molécule d'eau oxygénée H_2O_2 (ou peroxyde d'hydrogène). La géométrie de la molécule H_2O_2 en phase solide est illustrée ci-dessous :

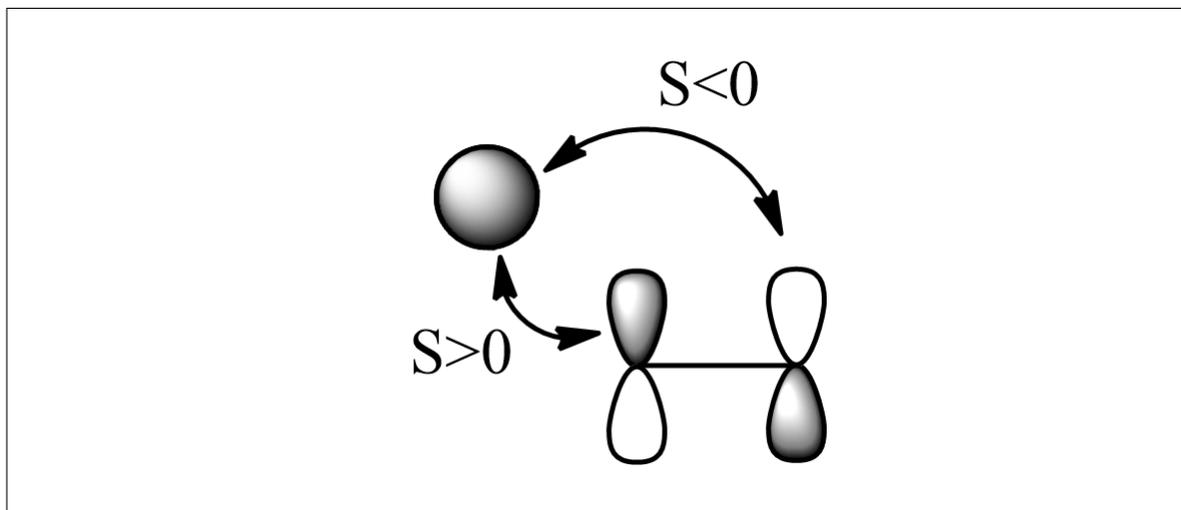


11. Expliquer l'origine de la disposition des liaisons $\text{O}_{(1)}\text{-H}_{(1)}$ et $\text{O}_{(2)}\text{-H}_{(2)}$ situées dans 2 plans perpendiculaires. Pour cela, la création des liaisons O-H de la molécule H_2O_2 sera envisagée selon un mécanisme d'interaction à deux électrons entre les OM les plus hautes en énergie occupées du dioxygène avec les OA occupées de l'hydrogène. (2)

Solution: Il y a interactions entre les OM π^* de O_2 et les OA $1s$ des hydrogènes. Les OM π^* étant perpendiculaires entre elles, les liaisons OH formées le seront également.

12. Justifier la valeur supérieure à 90° de l'angle α . (1)

Solution: L'angle est supérieur à 90° pour minimiser l'interaction antiliante :



13. Sachant que la distance entre les deux atomes d'oxygène est de 121 pm dans le dioxygène, proposer une explication de son évolution lors de la formation de la molécule H_2O_2 . La différence d'énergie entre les OA $2p$ et $2s$ est de 0,61 eV pour le dioxygène et de 0,39 eV pour le diazote. (2)

Solution: La longueur de liaison augmente de O_2 à H_2O_2 car on remplit les OM π^* avec les électrons des deux atomes H. La liaison O-O devient donc moins forte.

14. Quelles sont les nouvelles interactions entre OA à considérer pour l'établissement du diagramme d'OM du diazote ? (1)

Solution: On étudie les interactions $2s/2p$.

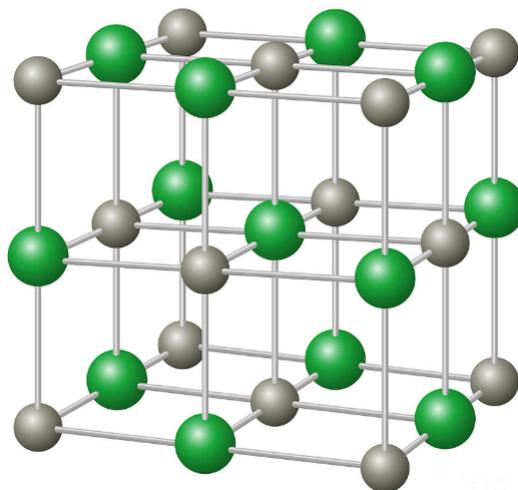
II) Le cyanure de potassium [CCINP PC 2023]

À température ambiante sous pression atmosphérique, le cyanure de potassium de formule KCN se présente sous forme d'un composé cristallin incolore semblable au sucre et très soluble dans l'eau.

À 25 °C et sous pression atmosphérique, la structure cristallographique du cyanure de potassium est analogue à celle du chlorure de sodium NaCl : les anions CN⁻ occupent tous les nœuds d'un réseau Cubique à Faces Centrées et les cations K⁺ occupent tous les sites octaédriques. Chacun des ions sera assimilé à une sphère.

15. Représenter la maille conventionnelle légendée du cyanure de potassium et vérifier la stœchiométrie du cristal. (3)

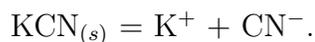
Solution:



Il y a 4 cations et 4 anions par maille.

16. Justifier quantitativement le fait que le cyanure de potassium soit " très soluble dans l'eau " à 298 K, en négligeant la basicité des ions cyanures CN⁻. On donne $pK_s(KCN) = -2,08$. (2)

Solution: On a l'équation de dissolution qui s'écrit :



La constante d'équilibre associée vaut : $K = K_s = 10^{-pK_s} = 10^{2,08}$. Il s'agit d'une réaction non totale mais KCN sera en grande partie dissout.

La figure 7 représente le diagramme des niveaux d'énergie des Orbitales Moléculaires (O.M.) de l'ion cyanure :

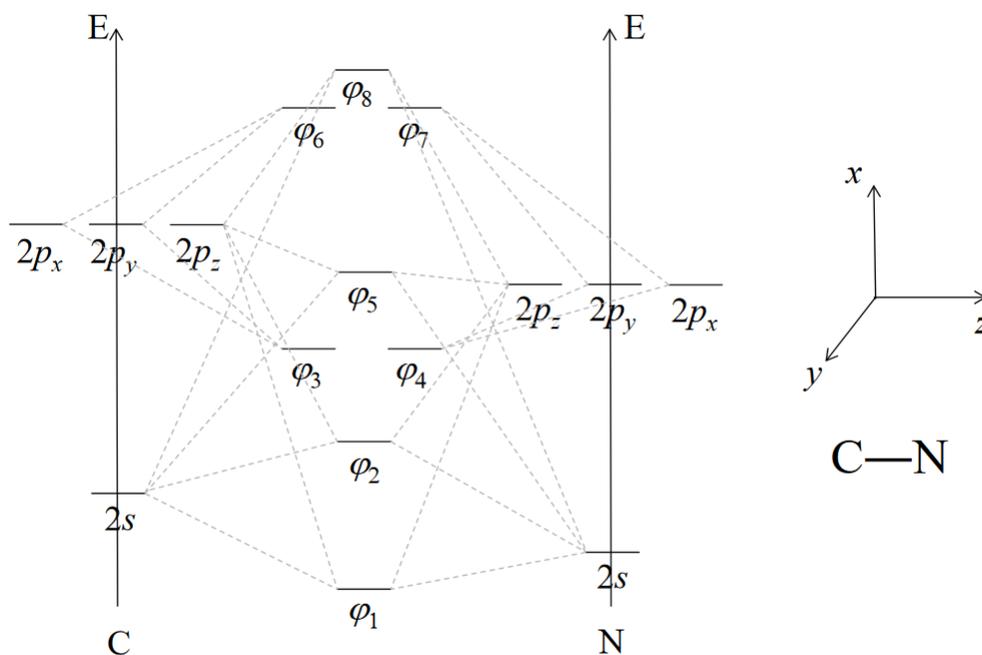


Figure 7

La figure 8 représente les surfaces d'isodensité des O.M. de l'ion cyanure :

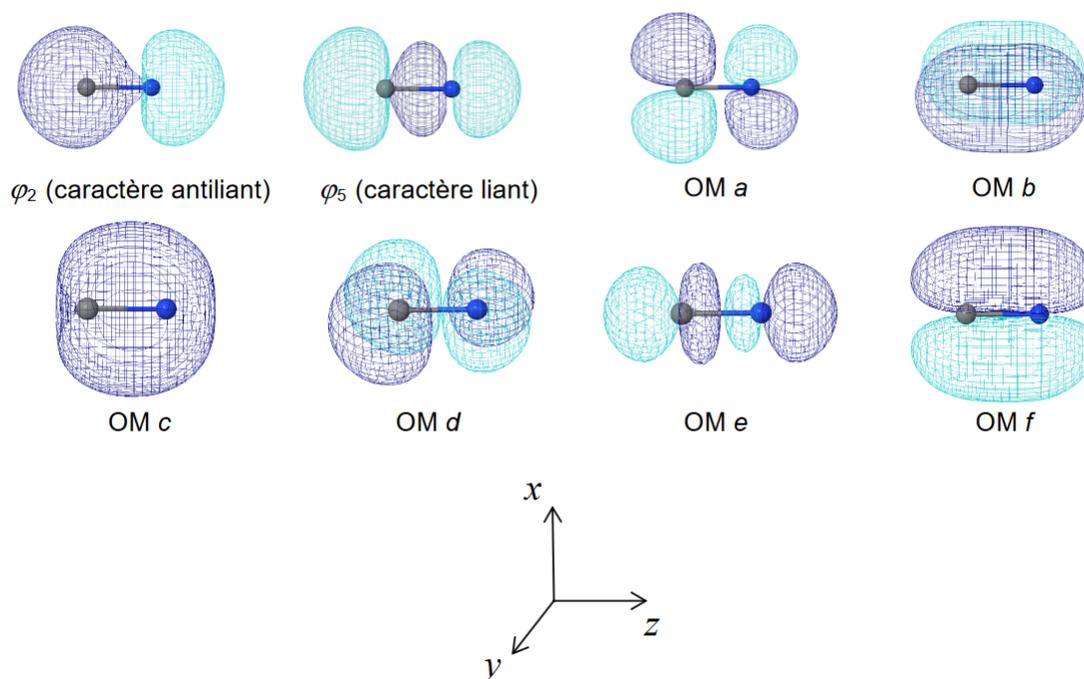


Figure 8

17. Attribuer les surfaces d'isodensité des O.M. de a à f de la figure 8 aux niveaux d'énergie des O.M. φ_i de la figure 7. Préciser le type σ ou π de chacune de ces O.M. de a à f ainsi que son caractère liant, non liant ou antiliant. (4)

Solution:

Orbitale	Symétrique	Caractère liant	Energie
a	π	Antiliant	φ_6 ou φ_7
b	π	Liant	φ_3 ou φ_4
c	σ	Liant	φ_1
d	π	Antiliant	φ_6 ou φ_7
e	σ	Antiliant	φ_8
f	π	Liant	φ_3 ou φ_4

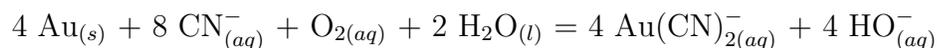
18. Établir la configuration électronique de l'ion cyanure CN^- et confronter la structure de Lewis et le modèle des O.M. pour décrire l'ion cyanure. (3)

Solution: $\varphi_1^2 \varphi_2^2 \varphi_3^2 \varphi_4^2 \varphi_5^2$.

On retrouve bien la triple liaison du modèle de Lewis : $i = \frac{8-2}{2} = 3$.

L'un des procédés les plus utilisés pour extraire l'or d'un minerai brut met en jeu la cyanuration. Le minerai est d'abord finement broyé, puis mis en solution aqueuse sous forme de complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ par cyanuration. La solution ainsi obtenue est ensuite traitée par du charbon actif, puis une électrolyse permet ensuite de récupérer l'or séparé de la majorité des autres constituants du minerai.

L'étape de cyanuration consiste à faire passer l'or métallique du minerai en solution aqueuse sous forme de complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Pour cela, l'or est dissous dans une solution aqueuse aérée contenant du cyanure de potassium selon la transformation modélisée par la réaction d'équation :



19. Déterminer le nombre d'oxydation de l'or dans le complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. (1)

Solution: Il s'agit de l'ion Au^{3+} de nombre d'oxydation +III.

20. Indiquer le type de réaction qui se produit lorsque l'or est dissous dans une solution aqueuse aérée contenant du cyanure de potassium. Justifier. (1)

Solution:

Il s'agit d'une oxydation : on passe de 0 à +III.

III) Autour du radical hydroxyde [CCP PC 2016]

Présentation générale

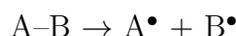
Le radical hydroxyle, HO^\bullet , espèce transitoire de très courte durée de vie, constitue l'une des espèces les plus étudiées en chimie radicalaire. Ce radical libre très réactif, électriquement neutre, peut être produit lors de la décomposition de peroxyde d'hydrogène, $HO-OH$, ou à partir de molécules d'eau irradiées (document 1). On le retrouve donc dans l'atmosphère, dans les milieux aqueux soumis aux rayonnements et même *in vivo*. Par ailleurs, le radical hydroxyle intervient dans divers procédés comme lors de la dépollution photocatalytique d'effluents aqueux.

Document 1 - Les espèces radicalaires et les processus homolytiques

Il existe deux types de rupture de liaison covalente entre deux fragments A et B :
- la rupture dite "hétérolytique" : les deux électrons de la liaison sont captés par l'un des deux fragments. Cette rupture conduit alors à la formation d'ions :



- la rupture dite "homolytique" : les deux électrons de la liaison sont répartis équitablement conduisant à deux espèces chimiques dites "radicalaires" :



Dans les notations A^\bullet et B^\bullet , le point \bullet représente l'électron célibataire porté par chaque radical. Les espèces radicalaires peuvent être électriquement neutres ou chargées. Etant donné que les liaisons chimiques ont des énergies de l'ordre de quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, les conditions mises en jeu pour former des radicaux sont souvent drastiques : hautes températures, radiations ionisantes, rayonnements ultraviolets.

Approche théorique et détection expérimentale du radical hydroxyle

On désire construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (OM) du radical hydroxyle, HO^\bullet , pour expliquer sa réactivité et prédire certaines de ses propriétés spectroscopiques.

21. Écrire les configurations électroniques de l'atome d'oxygène et de l'atome d'hydrogène dans leur état fondamental. Préciser les orbitales de valence des deux atomes ainsi que la valeur des nombres quantiques associés à ces orbitales. (3)

Solution: Les configurations électroniques sont :

- pour H : $1s^1$,
- pour O : $1s^2 2s^2 2p^4$.

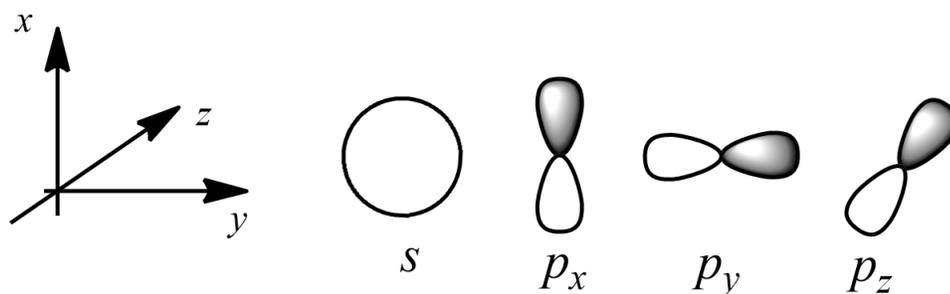
Les OA de valence sont avec leur triplet (n, l, m_l) :

- pour H : 1 OA de type $1s$: $(1, 0, 0)$.
- pour O : 1 OA de type $2s$: $(2, 0, 0)$; 3 OA de type $2p$ $(2, 1, 1)$; $(2, 1, 0)$ et $(2, 1, -1)$.

22. Représenter schématiquement ces orbitales de valence. Connaissant les énergies des orbitales atomiques (OA) des atomes H et O et en choisissant l'axe y comme axe internucléaire, préciser les OA de valence à combiner pour construire les OM du radical HO^\bullet .

(4)

Solution: Les OA sont :



La combinaison des OA n'est possible que si :

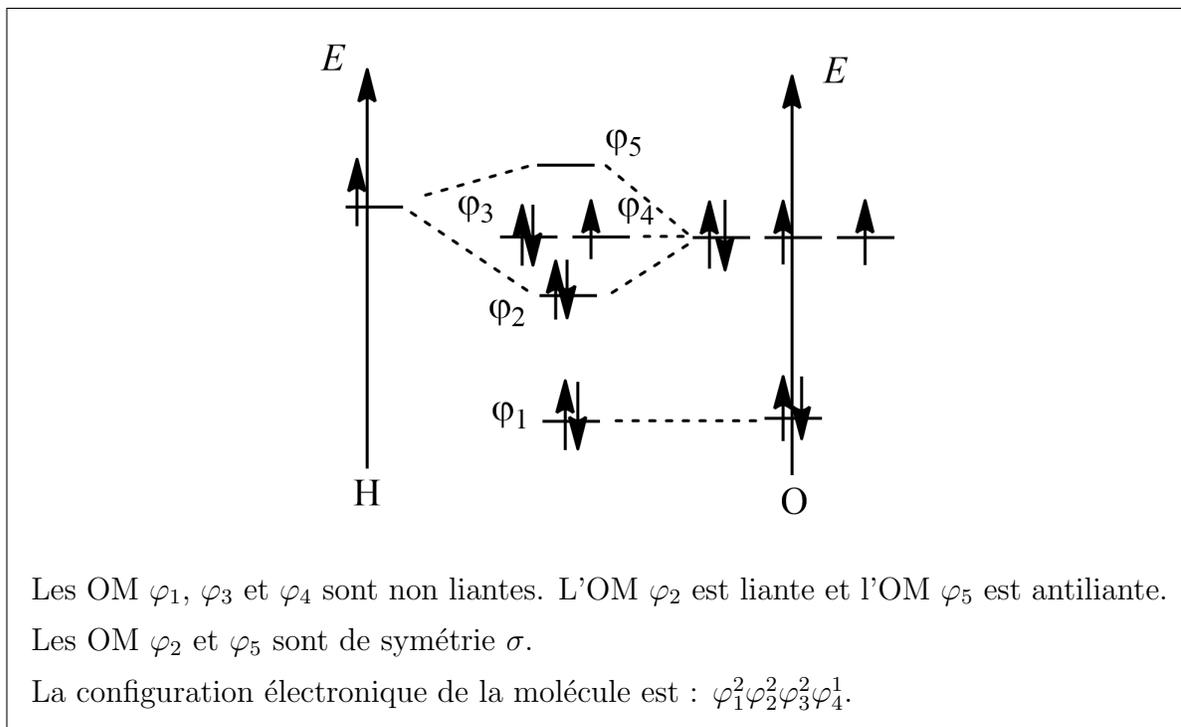
- Les OA ont même symétrie.
- La différence d'énergie entre les OA est faible.

Donc la seule interaction possible entre OA est la $1s(H)$ et la $2p_y(O)$.

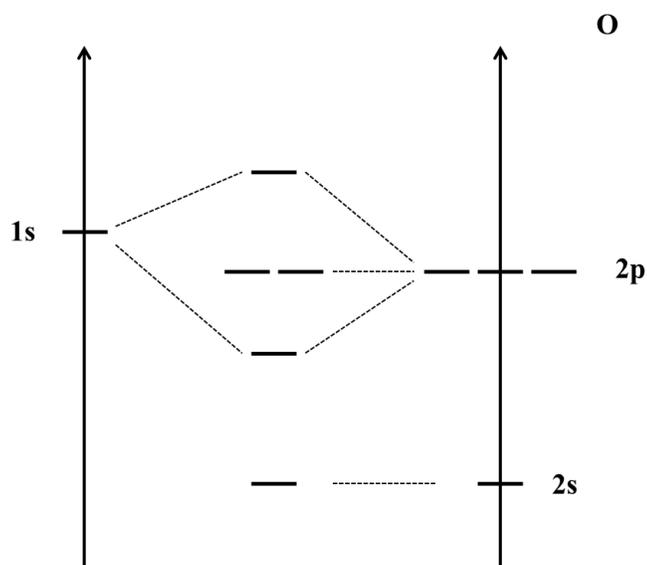
23. On trace le diagramme des OM de l'entité diatomique HO^\bullet en combinant les orbitales de valence des atomes H et O (document 2). Reproduire ce diagramme sur la copie. Identifier la symétrie σ ou π de chacune des OM représentées sur le diagramme d'énergie. Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque OM. Placer les électrons dans ce diagramme. Donner alors la configuration électronique de HO^\bullet .

(6)

Solution: Le diagramme est :



Document 2 - Diagramme d'orbitales moléculaires du radical HO•



24. Le moment dipolaire de HO• a été évalué expérimentalement à 1,66 D (D correspondant au Debye, $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$). Commenter, à partir du diagramme d'énergie, la polarité de la liaison H-O. Déduire également de ce diagramme lequel des deux atomes est porteur de l'électron célibataire.

Solution: Les électrons de HO• sont localisés essentiellement sur l'atome O. En effet les OM φ_1 , φ_3 et φ_4 sont purement localisées sur O et φ_2 est plus développée sur O puisqu'elle est plus proche en énergie de la $2p_y(O)$.

Donc la molécule est bien polarisée avec O chargé négativement δ^- et H δ^+ .

L'électron célibataire est localisé sur les OM non liantes de l'atome O.

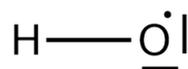
25. Calculer l'indice (l'ordre) de liaison de HO•. Ce radical est-il stable vis-à-vis de la dissociation des noyaux ? (2)

Solution: L'indice de liaison de HO• vaut : $i = \frac{2 - 0}{2} = 1$.

La molécule a une énergie plus basse que celle des atomes isolés, le radical est donc plus stable que ses atomes constitutifs.

26. Écrire la structure de Lewis de HO•. Dans le cas de ce radical, le formalisme de Lewis est-il en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des OM ? Justifier. (2)

Solution: La structure de Lewis de HO• est :



Le schéma de Lewis est cohérent avec la description quantique : il comporte 1 liaison, deux doublets non liants sur O et 1 électron célibataire sur O.

27. Des calculs de chimie quantique, de type TDDFT (Time-Dependent Density Functional-Theory), effectués sur le radical HO• en phase gazeuse, ont permis d'évaluer les énergies des transitions électroniques. Il a été montré que la transition de plus basse énergie (7,75 eV) permettait d'exciter un électron vers la plus basse OM non occupée (BV). D'après ces calculs, quelle serait la longueur d'onde d'absorption maximale de HO• en phase gazeuse ? À l'aide du diagramme d'énergie complété, identifier, en la justifiant, cette transition électronique. (2)

Solution: La transition correspond au passage d'un électron du niveau φ_3 (ou φ_4) vers le niveau φ_5 .

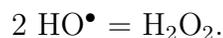
La longueur d'onde associée est :

$$\lambda = \frac{h.c}{\Delta E}.$$

L'application numérique donne $\lambda = 160$ nm.

28. La détection expérimentale du radical hydroxyle est difficile en phase gazeuse comme en phase condensée. Expliquer pourquoi l'observation d'une espèce radicalaire est difficile. En solution aqueuse, il a été démontré, par spectrophotométrie d'absorption ultra-rapide (résolue en temps) que HO• possédait un maximum d'absorption à 234 nm. Dans le cas du radical hydroxyle, comment expliquer le décalage spectral observé entre la phase gazeuse et la phase aqueuse condensée ? (2)

Solution: Les radicaux ont tendance à se dimériser pour obtenir une molécule non radicalaire plus stable :



Le décalage de longueur d'onde est dû à la solvatation de HO• en solution aqueuse et donc, en particulier, aux liaisons hydrogène.

29. Des expériences de RPE (Résonance Paramagnétique Électronique) (document 3) réalisées à très basse température ont permis la détection des radicaux HO•. Expliquer brièvement pourquoi la RPE est une méthode adaptée à la détection des espèces radicalaires. Justifier de la nécessité de travailler à basse température. (2)

Solution: La RPE permet de détecter et de caractériser des systèmes paramagnétiques, ce qui est le cas du radical HO•. Cette technique est bien adaptée à la détection des espèces radicalaires car celles-ci présentent un électron célibataire, ce qui rend de facto l'espèce paramagnétique. De plus travailler à basse température permet de faire une trempe et ralentit donc la réactivité des radicaux.

Document 3 - La spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Électronique)

La RPE utilise la propriété que possèdent certains électrons d'absorber puis de réémettre l'énergie d'un rayonnement électromagnétique lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Cette propriété est analogue à celle des noyaux atomiques en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire). La spectroscopie RPE, qui a été développée à partir du milieu du 20e siècle, constitue un puissant moyen de détection et de caractérisation des systèmes moléculaires paramagnétiques tels que les sels et les complexes de métaux de transition. Les informations fournies par la RPE concernent la structure électronique et géométrique des systèmes étudiés ainsi que leur comportement dynamique.

30. Le radical hydroxyle, HO^\bullet , ainsi que le radical hydrosulfure (sulfanyle), HS^\bullet , ont été identifiés dans une grande variété d'environnements astrophysiques grâce à l'observation de leurs spectres électroniques et vibrationnels. Expliquer pourquoi ces deux radicaux possèdent des propriétés spectroscopiques similaires. L'existence du radical HO^\bullet peut être prouvée grâce à l'observation de son mode de vibration à $3\,570\text{ cm}^{-1}$. Quelle technique de détection expérimentale est alors utilisée ?

(2)

Solution: HO^\bullet et HS^\bullet sont isoélectroniques puisque O et S sont dans la même famille. Leurs propriétés électroniques sont semblables.

On peut les identifier par spectroscopie IR où la liaison O-H a une vibration d'élongation à un nombre d'onde de 3570 cm^{-1} .

Données :

- Numéros atomiques Z :

Élément	H	O	S	Co	Ce
Z	1	8	16	27	58

- Énergies des orbitales atomiques (OA) des éléments H et O, données en eV :

	H	O
1s	-13,6	-538,0
2s		-32,4
2p		-15,9

- Célérité de la lumière : $c = 3.10^8\text{ m/s}$
 – Constante de Planck : $h = 6,62.10^{-34}\text{ J.s}$

IV) Quelques applications de la chimie des complexes des métaux de transition [CCP PC 2014]

Nous nous intéressons ici à la chimie des complexes des métaux de transition, en mettant l'accent sur deux métaux, le cobalt et le fer. Ces complexes sont importants dans l'industrie, puisqu'ils peuvent catalyser un certain nombre de réactions. Les complexes du fer sont connus pour la variabilité de leurs nombres d'oxydation. Ils sont également d'une importance considérable en biologie. Un exemple bien connu est celui de l'hémoglobine présente dans le sang et qui assure le transport du dioxygène.

Données :

– Numéros atomiques Z :

Elément	C	O	Co
Numéro atomique Z	6	8	27

– Masses molaires atomiques:

Elément	H	N	O	S	Cl	Co
Masse molaire atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1,0	14,0	16,0	32,0	35,5	59,0

– Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$.

– Densité de l'acide sulfurique $d = 1,83$.

– $pK_{a1} (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,1$ et $pK_{a2} (\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}/\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-) = 3,9$.

Le cobalt (II) peut former des complexes avec différents ligands, par exemple $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ avec les ligands eau et chlorure. Ces deux complexes sont colorés. Le maximum de l'absorbance du premier complexe se situe à 540 nm ; le maximum du second à 670 nm.

31. Qu'est-ce qu'un élément de transition ?

(1)

Solution: Un élément de transition est un élément dont la sous-couche d (ou f) de valence est partiellement remplie à l'état neutre ou dans un de ses états d'oxydation courant.

32. Ecrire la configuration électronique du cobalt Co, ainsi que des ions Co^{2+} et Co^{3+} , dans leur état fondamental. Combien d'électrons de valence chacune de ces trois espèces possède-t-elle ?

(3)

Solution: Les configurations électroniques sont :

- Co : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ avec 9 électrons de valence,
- Co^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$ avec 7 électrons de valence,
- Co^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ avec 6 électrons de valence.

33. Quelle est la couleur de chaque complexe ? Justifier. On rappelle que le spectre visible correspond à des longueurs d'onde allant de 390 nm (violet) à 780 nm (rouge). (2)

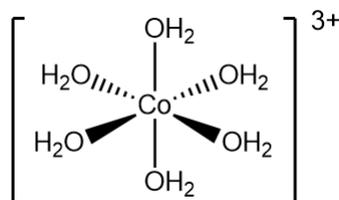
Solution: La couleur observée est la couleur complémentaire de la couleur absorbée. Le maximum d'absorption de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se situe à 540 nm, dans le vert. Le complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est donc rouge.

Le maximum d'absorption de $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ se situe à 670 nm, dans le orange. Le complexe $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ est donc bleu.

On s'intéresse maintenant à la géométrie et à la stéréochimie de complexes du cobalt (II) et du cobalt (III).

34. Représenter, sur la copie, le complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en montrant sa structure tri-dimensionnelle et le nommer. (3)

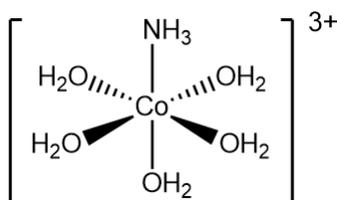
Solution: Il s'agit de l'hexaquacobalt (III) avec une géométrie octaédrique :



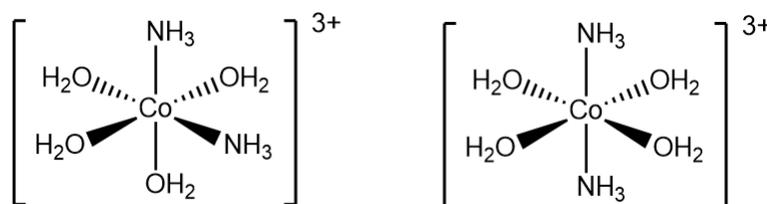
Des réactions de substitutions successives du ligand H_2O par le ligand NH_3 peuvent avoir lieu et mener à la formation de six complexes de type : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3+}$ où n est un entier compris entre 1 et 6.

35. Pour $n = 1, 2$ et 3 , dénombrer et dessiner tous les stéréoisomères possibles. Préciser, en justifiant, si ces complexes sont chiraux. (5)

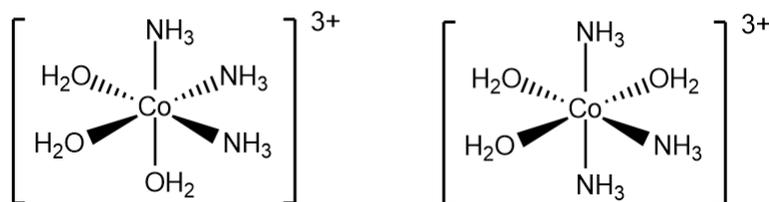
Solution: Pour $n = 1$, on a un complexe achiral :



Pour $n = 2$, on a deux complexes achiraux :



Pour $n = 3$, on a deux complexes achiraux :



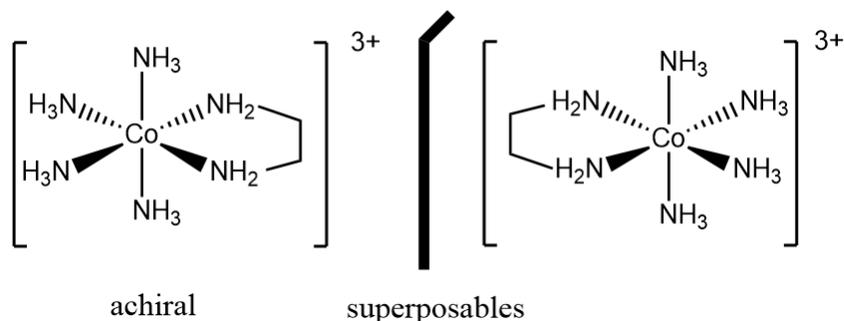
On s'intéresse maintenant au ligand éthylènediamine, noté en, de formule semi-développée $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

36. Quelle différence y-a-t-il entre le ligand éthylènediamine et le ligand ammoniac ? (1)

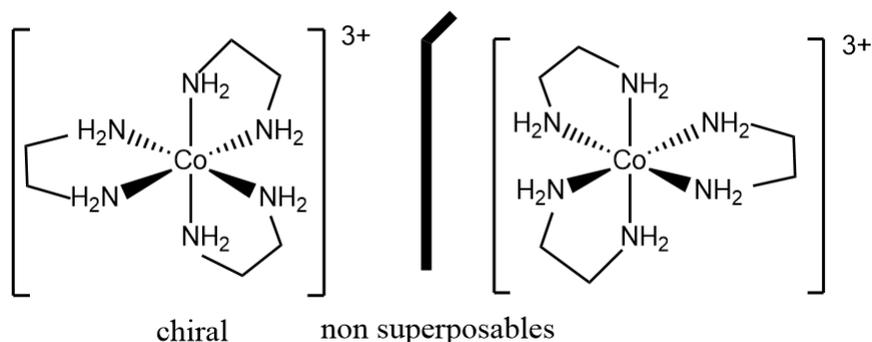
Solution: L'éthylènediamine est un ligand bidentate alors que l'ammoniac est un ligand monodentate.

37. On considère maintenant les deux complexes suivants : $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$. Dessiner les stéréoisomères possibles de chacun de ces complexes. Y a-t-il un (des) complexe(s) chiral (chiraux) ? Justifier. (4)

Solution: Le complexe $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ est achiral car superposable à son image dans un miroir plan :



Le complexe $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ est chiral car non superposable à son image dans un miroir plan. Il possède donc deux énantiomères :

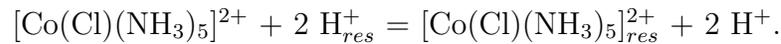


Dans ce qui suit, on étudie le complexe $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Ce complexe est synthétisé au préalable sous forme d'un sel solide et on cherche à le caractériser en déterminant, par exemple, sa masse molaire. Pour cela, une masse $m = 0,10$ g du solide est dissoute dans l'eau et la solution obtenue est mise en contact avec une résine échangeuse de cations. Cette résine a été au préalable plongée dans une solution d'acide chlorhydrique, ce qui permet à des ions H^+ de se fixer sur la résine. Quand la solution de complexe est introduite, un échange de cations se produit et les ions $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ se fixent alors sur la résine.

38. Ecrire l'équation de la réaction d'échange des ions sur la résine.

(1)

Solution: Réaction d'échange du complexe avec les ions H^+ sur la résine :



Par entraînement à l'eau distillée, on recueille ensuite tous les ions H^+ échangés dans un volume total de 100 cm^3 . On prélève alors un quart de cette solution que l'on dose avec une solution de soude de concentration molaire $0,020 \text{ mol/L}$. L'équivalence du dosage est repérée à l'aide de la phénolphaléine et correspond à un volume de soude versé de 10 cm^3 .

39. Déduire de ce protocole la quantité d'ions présents initialement dans la solution. (2)

Solution: La réaction de dosage est : $H^+ + HO^- = H_2O$.

A l'équivalence : $n(H^+) = n(HO^-) = [HO^-].V_{eq} = 2.10^{-4} \text{ mol}$.

Dans 100 mL de solution, il y a donc : 8.10^{-4} mol d'ions H^+ .

Or $n(H^+) = 2n(\text{complexe})$ donc dans la solution, il y a initialement 4.10^{-4} mol de complexe.

40. En déduire la masse molaire du complexe . Est-ce le résultat attendu ? (2)

Solution: La masse molaire du complexe vaut :

$$M = \frac{m}{n} = \frac{0,1}{4.10^{-4}} = 250 \text{ g/mol}.$$

C'est en accord avec la masse molaire attendue.