

# Correction de l'épreuve de chimie filière TSI Concours CNC session 2012

EL FILALI SAID  
CPGE BENI MELLAL  
MAROC  
= elifalisaïd@yahoo.fr =

## LE COBALT

### 1 L'élément cobalt et ses ions

#### 1.1 Structure électronique

##### 1.1.1

- ▶ 27 : représente le numéro atomique (Z) qui représente le nombre de protons dans le noyau.
- ▶ 59 : représente le nombre de masse (A) qui représente le nombre de nucléons dans le noyau.
- ▶ Composition du noyau : 27 protons ; 59-27=32 neutrons

##### 1.1.2 La configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

- ▶ Les règles classiques :

☞/ Règle (principe) d'exclusion de Pauli :

«Dans un atome ,deux électrons quelconques ne peuvent pas avoir les quatres nombres quantiques identiques»

☞/ Règle de Klechkovsky :

« Les sous-couches se remplissent par énergie croissante :

Les niveaux d'énergie  $E_{(n,\ell)}$  augmentent avec  $(n+\ell)$ .

$E_{(n,\ell)}$  qui ont même valeur de  $(n+\ell)$  ,augmente avec  $n$ »

☞/ Règle de Hund :

«Lorsque des électrons sont dans des orbitales dégénérées (de même énergie) la configuration la plus stable est celle pour laquelle le nombre quantique magnétique total de spin  $M_s$  est maximal.»

##### 1.1.3

- ▶ Le cobalt appartient au bloc d.
- ▶ le bloc d contient 10 colonnes ; en effet :

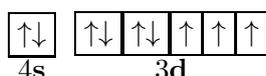
Pour l'orbitale d on a  $\ell = 2$  ce qui donne que le nombre d'orbitale est  $2\ell + 1 = 5$  et puisque chaque orbitale ne peut contenir que deux électrons de spins opposés (1/2 et -1/2) alors l'orbitale la sous couche d est saturée avec 10 électrons. Par conséquent le bloc d contient dix colonnes.

##### 1.1.4 Localisation du cobalt dans le tableau périodique :

- ▶ La plus grande valeur du nombre quantique est  $n = 4$  : donc la quatrième ligne.
- ▶ D'après la configuration du cobalt  $4s^2 3d^7$  on tire que :2+7=9 donc colonne 9 ( $G_9$ ).

##### 1.1.5 Les électrons de valence du cobalt : $4s^2 3d^7$ .

**1.1.6** Les électrons célibataires du cobalt : En utilisant la représentation suivant les cases quantiques des électrons de valence :



Donc le cobalt présente trois (3) électrons célibataires.

##### 1.1.7 Les configurations électroniques des ions du cobalt :

- ▶  $Co^{2+}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$
- ▶  $Co^{3+}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

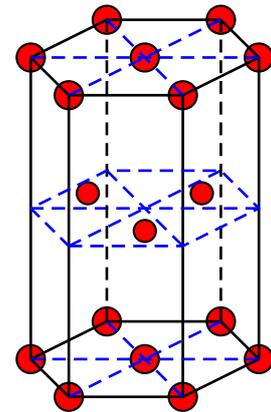
## 1.2 Structure cristalline du cobalt métal

### 1.2.1

► Définition d'une maille hexagonale : C'est une maille de multiplicité 3 c'est à dire c'est une maille triple telle que

$$a = b \neq c \quad \text{et} \quad \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$

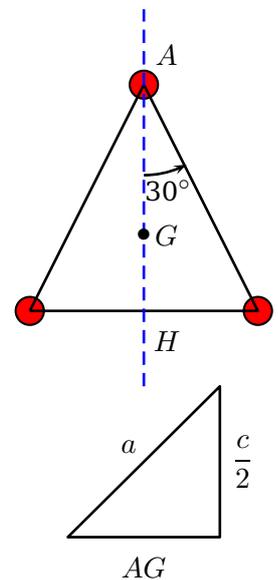
► Dessin de la maille (figure ci-contre)



### 1.2.2 Les paramètres $a$ et $c$ de la maille :

►  $a = b = 2r_{Co} \xrightarrow{\text{A.N}} a = b = 2,50$

►  $c = 1,63a \xrightarrow{\text{A.N}} c = 4,075$



### 1.2.3 Le rapport $c/a$ idéal d'un empilement hexagonal :

Raisonnons sur un site tetra.

Soit  $G$  le barycentre du triangle de base de forme équilatéral .

On a :  $AH = a \cos 30 \implies AH = a \frac{\sqrt{3}}{2}$

Comme  $HG = \frac{1}{3}AH$  alors

$$HG = \frac{1}{2}AG = a \frac{\sqrt{3}}{6}$$

Puisque  $a^2 = AG^2 + \frac{c^2}{4}$  alors  $\frac{c^2}{4} = \frac{2}{3}a^2$  ce qui donne

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$$

formule caractéristique d'un empilement hexagonal compact

### 1.2.4 Détermination :

► Le nombre d'atomes par maille :  $N = 2 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{6} + 3 \implies N = 6$

► La coordinence de chaque atome :  $I.C = 6 + 3 + 3 \implies I.C = 12$

### 1.2.5 La masse volumique :

$$\rho = \frac{NM(Co)}{N_A V} \implies \rho = \frac{6M(Co)}{3N_A a^2 c \sin(120)} \xrightarrow{\text{A.N}} \rho = 8,87 \text{ g.cm}^3$$

Les deux résultats théorique et expérimentale s'accordent avec une précision de 4%.

## 2 Propriétés chimique du cobalt

### 2.1 Étude du diagramme potentiel-pH simplifié du cobalt

2.1.1 Les espèces de l'élément cobalt :

Espèce	Co <sub>(s)</sub>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Co(OH) <sub>2(s)</sub>	Co(OH) <sub>3(s)</sub>
n.o	0	+II	+ III	+II	+III
Domaine	C	B	A	E	D
	Existence	Prédominance	Prédominance	Existence	Existence
	immunité	corrosion	corrosion	passivation	passivation

On rappelle que :

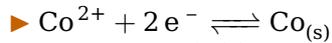
- La corrosion d'un métal correspond à sa dégradation par réaction d'oxydoréduction (oxydation conduisant à une espèce soluble).
- L'immunité d'un métal correspond à l'absence d'attaque (la forme stable est le métal lui même).
- La passivation du métal est l'attaque superficielle du métal (oxydation) conduisant à une forme solide susceptible de protéger le métal du milieu corrosif extérieur.

2.1.2 Formule de Nerst :



On a :  $E_4 = E_4^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$  à la frontière  $[\text{Co}^{3+}] = [\text{Co}^{2+}]$  donc

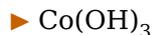
$$E_4 = E_4^0 = 1,84 \text{ V}$$



On a :  $E_5 = E_5^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Co}^{2+}]$  à la frontière  $[\text{Co}^{2+}] = C_t$  donc

$$E_5^0 = E_5 - 0,03 \log C_t \xrightarrow{\text{A.N}} E_5^0 = -0,26 \text{ V}$$

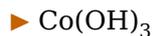
2.1.3 Les produits de solubilité :



On a :  $\text{Co}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_3$  donc  $K_{s1} = [\text{Co}^{3+}][\text{OH}^-]^3$

Pour  $\text{pH} = 1,03 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-12,97} \text{ mol.L}^{-1}$  on a  $[\text{Co}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ce qui donne

$$K_{s1} = 10^{-(2+3 \times 12,97)} \Rightarrow K_{s1} = 10^{-40,91}$$

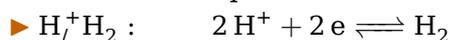


On a :  $\text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_2$  donc  $K_{s2} = [\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

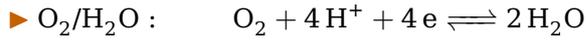
Pour  $\text{pH} = 7,5 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$  on a  $[\text{Co}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ce qui donne

$$K_{s2} = 10^{-15}$$

2.1.4 Les couples redox de l'eau :

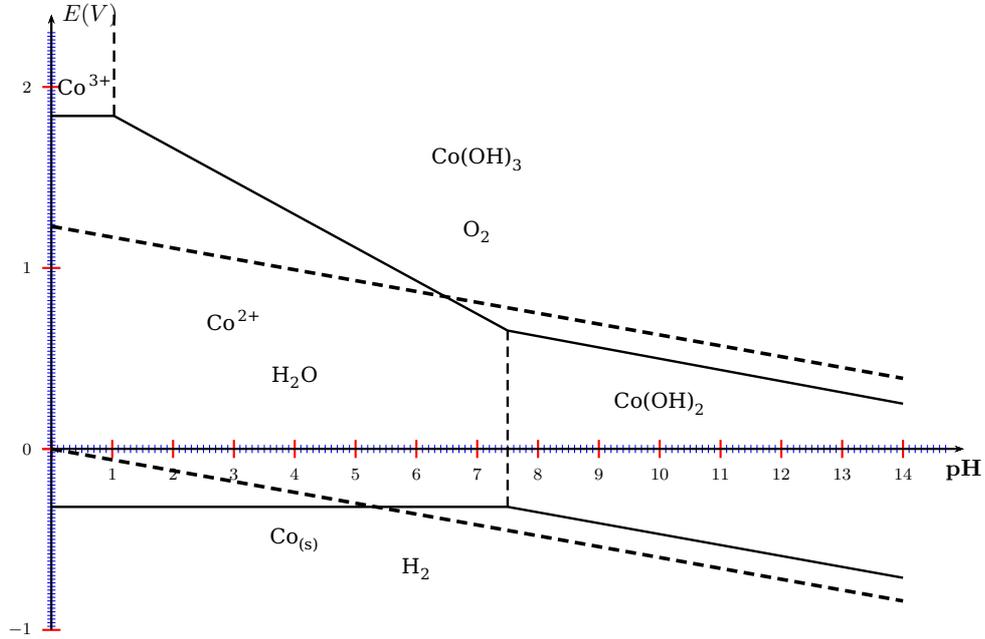


$$E_H = -0,06 \text{ pH}$$



$$E_O = 1,23 - 0,06pH$$

2.1.5 L'allure du diagramme :



2.1.6 L'étude thermodynamique

► En milieu acide (pH < 5,2) :

• En absence de l'air :

Co réagit avec l'eau pour donner  $Co^{2+}$  et  $H_2$  ; l'équation globale est



• En présence de l'air et puisque  $O_2$  est plus oxydant que l'eau alors la réaction globale est :

★  $pH \leq 1,03$



★  $1,03 \leq pH \leq 5,2$



2.1.7 Les ions  $Co^{2+}$  sont stables en milieu acide puisque ils ont un domaine commun avec l'eau.

2.1.8 Les ions  $Co^{3+}$  ne sont pas stables en milieu acide puisque ils n'ont pas un domaine commun avec l'eau.

L'équation de la réaction est :

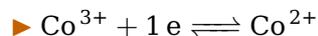
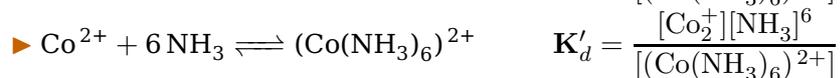
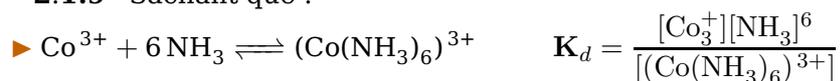


La valeur de la constante d'équilibre est

$$K = 10^{\frac{1 \times 4}{0,06}(1,84 - 1,23)} \Rightarrow K = 10^{40,7} \gg 1$$

Le composé du cobalt est :  $\text{Co}(\text{OH})_3$ .

2.1.9 Sachant que :



Comme  $E_6 = E_4^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$  alors

$$E_6 = E_4^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,06 \log \frac{K_d}{K'_d} + 0,06 \log \frac{[(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}]}{[(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{2+}]}$$

Donc

$$E_6^0 = E_4^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,06 \log \frac{K_d}{K'_d} \xrightarrow{\text{A.N}} E_6^0 = 0,1 \text{ V}$$

Comme le potentiel standard a diminué en solution ammoniacale alors le pouvoir oxydant du cobalt III a diminué ; donc Co(III) est plus stable en solution ammoniacale qu'en solution aqueuse

## 2.2 Dosage potentiométrique d'une solution de cobalt (II)

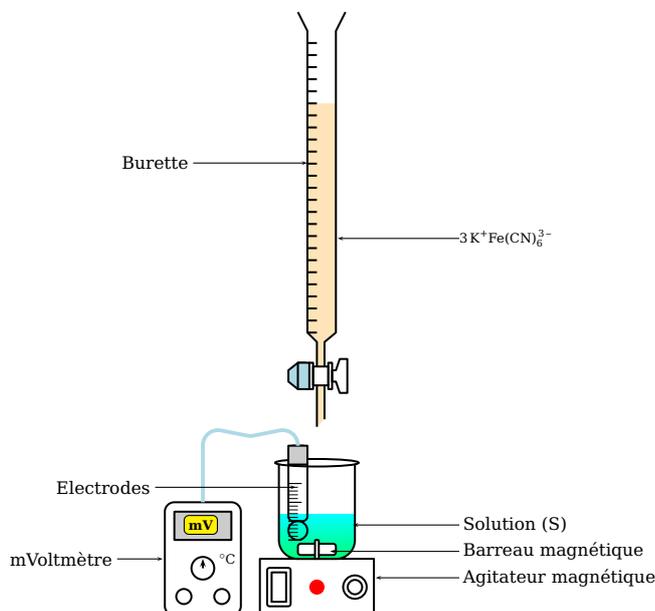
2.2.1 Les propriétés d'une solution tampon : Son pH varie peu suite d'un ajout convenable d'un acide ou d'une base ou lors de la dilution.

2.2.2 La valeur numérique de  $\text{pH}_o$

Comme :  $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$  alors

$$\text{pH}_o = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \xrightarrow{\text{A.N}} \text{pH}_o = 9,5$$

### 2.2.3 Schéma du montage expérimental



Nature des électrodes :

- ▶ Electrode de référence : Calomel saturé(E.C.S)
- ▶ Electrode inattaquable : platine( par exemple )

**2.2.4** La pipette (le volume doit être précis).

**2.2.5** On se place en milieu ammoniacal parce que le cobalt (III) est plus stable.

Le rôle du courant de diazote est d'éviter la réaction avec l'oxygène.

**2.2.6** Puisque le milieu est basique, ainsi le pH de la solution tampon est constant ainsi basique alors il existe  $\text{NH}_3$  en excès en solution donc  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  seront sous forme complexés.

**2.2.7** L'équation de la réaction

Puisque  $E_3^o > E_6^o$  alors en appliquant la règle de gamma on obtient



La constante d'équilibre est

$$K = 10^{\frac{1}{0,06}(0,45-0,1)} = 10^{5,83} > 10^4$$

Donc la réaction est totale.

**2.2.8** A l'équivalence on a

$$n_s(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = n(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}) \implies n = 10C'V_e'$$

Application numérique

$$n = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

## 2.3 Oxydoréduction en phase sèche

**2.3.1** L'expression de la constante d'équilibre  $K^o(T)$  de la réaction (1)

$$K_1^o(T) = \frac{P^o}{P(\text{O}_{2(g)})}$$

**2.3.2** Calcul de

- ▶ L'enthalpie standard

$$\Delta_r H^o_1(T_o) = 2\Delta_f H^o(\text{Co}_3\text{O}_4(s)) - 6\Delta_f H^o(\text{CoO}(s)) - \Delta_f H^o(\text{O}_{2(g)}) \implies \Delta_r H^o_1(T_o) = -354 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- ▶ l'entropie standard

$$\Delta_r S^o_1(T_o) = 2S^o(\text{Co}_3\text{O}_4(s)) - 6S^o(\text{CoO}(s)) - S^o(\text{O}_{2(g)}) \implies \Delta_r S^o_1(T_o) = -317 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

▶ Le signe de  $\Delta_r S^o (< 0)$  est prévisible puisque on a  $\Delta n_g < 0$  c'est à dire diminution du nombre de mole gazeux

**2.3.3** Les conditions de :

- ▶ Température :

On a

$$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T\Delta_r S^o < 0 \implies T < \frac{\Delta_r H^o}{\Delta_r S^o}$$

Application numérique

$$T < 1117 \text{ K}$$

► Pression :

On a

$$K = \frac{P^o}{P(O_2)} > 1 \implies P(O_2) < P^o$$

**2.3.4** Définition de la variance d'un système :

**La variance est le nombre de paramètres intensifs qu'on peut varier sans détruire l'équilibre autrement dit la variance représente le nombre de degré de liberté de la réaction**

►  $V = 3 - 1 + 2 - 3 \implies V = 1$  système monovariant

**2.3.5** Montrons que l'entropie standard de la réaction (1) est aussi indépendante de la température.

On a :

$$\Delta_r H^o(T) - \Delta_r H^o(T_o) = 0 = \int_{T_o}^T \Delta_r C_P dT \implies \Delta_r C_P = 0$$

Et puisque

$$\Delta_r S^o(T) - \Delta_r S^o(T_o) = \int_{T_o}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT \implies \Delta_r S^o(T) = \Delta_r S^o(T_o)$$

C'est à dire l'entropie standard ne dépend pas de la température

**2.3.6** L'expression numérique de l'enthalpie libre de la réaction (1) en fonction de la température.

$$\Delta_r G^o_1(T) = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o \implies \Delta_r G^o_1(T) = -354 + 0,317T \quad (kJ.mol^{-1})$$

**2.3.7** La valeur numérique de la constante d'équilibre

$$K_1^o(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o_1(T)}{RT}\right) \implies K_1^o(T) = 0,3317$$

► La pression de l'oxygène :

$$K^o(T) = \frac{P^o}{P(O_2(g))} \implies P(O_2(g)) = \frac{P^o}{K_1^o(T)} = 3,014 \text{ Bar}$$

**2.3.8** Le domaine de température :

► L'équation bilan :  $\frac{1}{2}Co_3O_4(s) + C(s) \rightleftharpoons \frac{3}{2}Co(s) + CO_2(g)$

► Sachant que :  $\Delta_r G^o_4 = \Delta_r G^o_3 - \Delta_r G^o_2 < 0 \implies T > 316,3 \text{ K}$

► L'enthalpie libre à la température T

$$\Delta_r G^o_4(T = 1150 \text{ K}) = -163,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$