Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2012, filière MP

Chimie

Ce que traite le sujet

- 1. L'élément cobalt et ses ions
- 2.1. Étude du diagramme potentiel-pH simplifié du cobalt
- 2.2. Dosage potentiométrique d'une solution de cobalt (II)
- 2.3. Oxydoréduction en phase sèche

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/mp/2012/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

- On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Le cobalt

Données :

- Masse molaire atomique du cobalt : M(Co) = 58.9 g.mol^{-1}
- **Potentiels standards à 25°C :**

Couple	$H^+/H_{2(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O$	$[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$
Potentiel standard	E_1° = 0,00 V	E_2°=1,23 V	E_3°= 0,45 V

- **Grandeurs thermodynamiques à 25 °C :**

Composé	$O_{2(g)}$	$CoO_{(s)}$	Co_3O_4(s)
$\Delta_f H°$(kJ.mol^{-1})	0	-238	-891
S°(J.K^{-1}.mol^{-1})	205	53	103

- **Constantes d'équilibres à 25 °C :**
  - Produit ionique de l'eau : $K_e = 1{,}0.10^{-14}$
  - pK_a du couple NH_4^+/NH_3 : pK_a = 9,2
  - Constante de dissociation du complexe $[Co(NH_3)_6]^{3+}$: $K_d = 10^{34}$
  - Constante de dissociation du complexe $[Co(NH_3)_6]^{2+}$: $K'_d = 10^5$
- On assimile les activités a_i des espèces dissoutes au rapport de leur concentration à la concentration standard : $a_i = []_i/C°$ avec C° = 1 mol.L^{-1}.
- Les gaz sont considérés comme un gaz parfait.
- Les solides sont considérés non miscibles.
- Constante de Nernst à 25 °C : $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}06V$
- Nombre d'Avogadro : N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}
- Pression de référence : P° = 1,0 bar
- R = 8,314 (SI)

Le cobalt naturel, métal isolé dès 1735 par le chimiste Georg Brandt, renferme le seul isotope non radioactif ^{59}Co. Il est présent dans la nature où il représente environ 0,002 % de la croûte terrestre. Il est souvent associé au nickel, à l'argent, au plomb et au cuivre. Le cobalt est utilisé en métallurgie pour la fabrication de certains aciers spéciaux. Il est également employé dans la fabrication d'aimants permanents, de métaux réfractaires, de pigments pour le verre et les céramiques, de siccatifs et de pigments dans

l'industrie des peintures et des vernis, de fertilisants agricoles et d'additifs alimentaires pour animaux…

Ce problème propose une étude de quelques propriétés chimiques du cobalt et de ses composés. Il est composé de parties totalement indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

1. L'élément cobalt et ses ions

1.1. Structure électronique

La configuration électronique réduite du cobalt dans l'état fondamental est : $[Ar]3d^74s^2$, Ar étant le symbole de l'argon, gaz rare.

1.1.1. Déterminer, en le justifiant, le numéro atomique du cobalt à partir de sa configuration électronique.

1.1.2. Dans quel bloc d'éléments de la classification périodique trouve-t-on le cobalt ? Combien ce bloc comporte-t-il de colonnes ? Justifier ce nombre de colonnes en introduisant les nombres quantiques appropriés.

1.1.3. Localiser le cobalt dans le tableau périodique (numéro de ligne et numéro de colonne). Justifier soigneusement.

1.1.4. Quels sont les électrons de valence du cobalt ?

1.1.5. Combien l'atome de cobalt possède-t-il d'électrons célibataires ? Justifier.

1.1.6. Le cobalt peut donner les ions Co^{2+} et Co^{3+} par perte de deux ou trois électrons de valence. Donner leurs configurations électroniques correspondantes.

1.2. Structure cristalline du cobalt métal

Le cobalt cristallise dans le système hexagonal compact à température ordinaire. Les paramètres de la maille sont $a = 2{,}52.10^{-10}$ m et $c = 4{,}12.10^{-10}$ m.

1.2.1. Rappeler la définition d'une maille hexagonale et dessiner la maille élémentaire du cobalt.

1.2.2. On suppose que, pour décrire la structure du cobalt, l'hypothèse d'un empilement compact de plans de sphères tangentes est correcte. Déterminer le rapport c/a idéal d'un empilement hexagonal. Comparer à la valeur obtenue pour la variété hexagonale compacte du cobalt. Déterminer alors le rayon r_{Co} métallique du cobalt.

1.2.3. Déterminer le nombre d'atomes par maille, ainsi que la coordinence de chaque atome.

1.2.4. Calculer la masse volumique du cobalt.

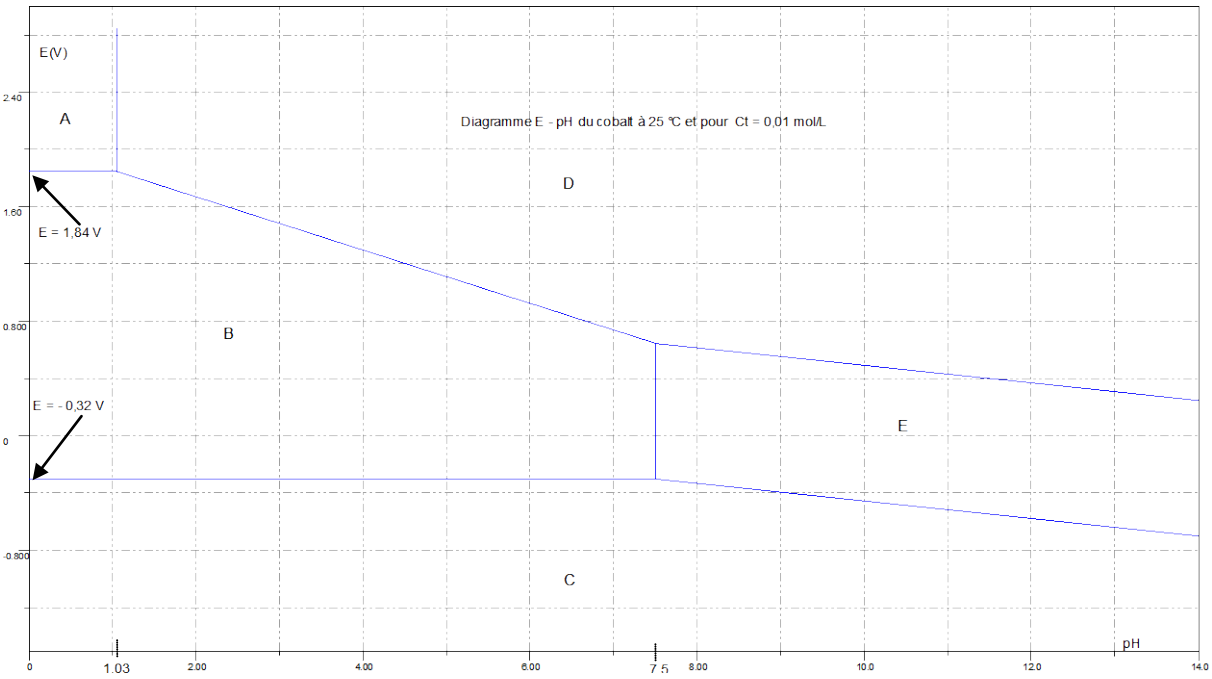
2. Propriétés chimiques du cobalt

2.1. Etude du diagramme potentiel – pH simplifié du cobalt

Le document de la figure ci-dessous représente le diagramme potentiel – pH simplifié de l'élément cobalt à 25°C. Il est établi avec les conventions suivantes :

- la concentration totale en élément cobalt à l'état dissout est $C_t = 0{,}01$ mol.L^{-1} ;
- la frontière séparant les domaines de deux espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en élément cobalt dans chacune de ces deux espèces ;
- la frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute est telle que la concentration de l'espèce dissoute est égale à C_t.

Pour ce diagramme, on se limite aux espèces suivantes : le cobalt solide $Co_{(s)}$; l'ion cobalt Co^{2+}, l'ion cobalt Co^{3+}, l'hydroxyde de cobalt solide $Co(OH)_{2(s)}$ et l'hydroxyde de cobalt solide $Co(OH)_{3(s)}$.



2.1.1. En justifiant le raisonnement tenu, attribuer aux diverses espèces de l'élément cobalt les différents domaines repérés de A à E et délimités par les droites tracées. Préciser s'il s'agit de domaines d'existence ou de domaines de prédominance. Déterminer le degré d'oxydation du cobalt dans les différentes espèces proposées. Indiquer les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation du cobalt.

2.1.2. Ecrire la formule de Nernst pour les couples Co^{3+}/Co^{2+} et $Co^{2+}/Co_{(s)}$ et déterminer l'équation de la frontière entre les deux constituants de chaque couple. Déduire, à l'aide du diagramme, les potentiels standards E_4° et E_5° respectifs de ces deux couples.

2.1.3. Calculer les produits de solubilité K_{s1} et K_{s2} respectivement de $Co(OH)_{3(s)}$ et $Co(OH)_{2(s)}$.

Afin de connaître la stabilité de l'élément cobalt en milieu aqueux, on superpose le diagramme potentiel – pH de l'eau à celui du cobalt.

2.1.4. Écrire les demi-équations électroniques relatives aux deux couples de l'eau ainsi que les formules de Nernst associées. Exprimer les deux

équations de frontière relative à ces couples. la pression partielle des espèces gazeuses à la frontière est prise égale à 1,0 bar.

2.1.5. Reproduire l'allure du diagramme potentiel – pH du cobalt et y faire figurer les domaines de stabilité des espèces correspondantes aux couples de l'eau.

2.1.6. Discuter, du point de vue thermodynamique, le comportement du cobalt vis-à-vis de l'eau en milieu acide sous air ou à l'abri de l'air. Ecrire les réactions chimiques mises en jeu.

2.1.7. Les ions Co^{2+} sont-ils stables dans l'eau ? Justifier votre réponse.

2.1.8. Les ions Co^{3+} sont-ils stables dans l'eau ? S'il ne le sont pas, donner l'équation de la réaction qui peut se produire et calculer sa constante d'équilibre. Peut-on néanmoins obtenir un composé du cobalt dans cet état d'oxydation au contact d'une solution aqueuse ? Préciser lequel.

2.1.9. Les ions du cobalt forment avec l'ammoniac en solution aqueuse deux complexes hexacoordinés stables $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ et $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Calculer le potentiel standard E_6° du couple $[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}$ et conclure sur la stabilité du degré III du cobalt en milieu ammoniacal, c'est-à-dire en présence d'un excès d'ammoniac.

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

On réalise d'abord une solution tampon S_0 de pH = pH_0. On dissout 0,5 mole de chlorure d'ammonium NH_4Cl, sans variation notable de volume, dans un litre de solution d'ammoniac NH_3 à 1,0 $mol.L^{-1}$.

2.2.1. Indiquer les propriétés d'une solution tampon.

2.2.2. Calculer la valeur numérique de pH_0.

Dans 100 mL de la solution S_0, on introduit n mol de nitrate de cobalt ($Co(NO_3)_2$), composé totalement soluble. On obtient la solution S.

On effectue le dosage d'un volume v = 10,0 mL de la solution S par une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium $K_3Fe(CN)_6$, composé totalement soluble, de concentration c' = 0,100 $mol.L^{-1}$. Le dosage est suivi par potentiométrie et est effectué en présence d'un courant de diazote.

2.2.3. Faire un schéma du montage expérimental. Préciser la nature et le rôle des électrodes utilisées pour le suivi du dosage.

2.2.4. Quelle verrerie utilise-t-on pour prélever le volume v de la solution S ?

2.2.5. Pourquoi se place-t-on en milieu ammoniacal pour effectuer ce dosage ? Quel est le rôle du courant de diazote ?

2.2.6. Justifier, sans calcul, que les ions du cobalt se trouvent totalement sous forme de complexes $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ et $[Co(NH_3)_6]^{2+}$.

2.2.7. A l'aide des valeurs des potentiels standards des couples oxydant/réducteur mis en présence, prévoir la réaction qui se produit et écrire son équation-bilan. On suppose que tous les ions du fer

restent complexés par les ions cyanure. Vérifier que la réaction est quantitative.

2.2.8. La courbe de la f.é.m e = e(v') présente un saut de potentiel pour un volume versé de solution d'ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ égal à v'_e = 9,2 mL. Déterminer le nombre de mole n.

2.3. Oxydoréduction en phase sèche

Dans le procédé métallurgique d'obtention du cobalt, on obtient à la suite de plusieurs opérations, une solution aqueuse de chlorure de cobalt (II). Cette solution est traitée par ajout de carbonate de sodium et on obtient une pulpe de carbonate de cobalt. Par chauffage du carbonate de cobalt, on obtient le monoxyde de cobalt CoO. Ce dernier, chauffé à haute température, est converti en Co_3O_4 selon la réaction d'équation-bilan :

$$6\ CoO_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ Co_3O_{4(s)}\ (1)$$

2.3.1. Etablir l'expression de la constante d'équilibre $K°_1(T)$ de la réaction (1).

2.3.2. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H°_1(T_0)$ et l'entropie standard $\Delta_r S°_1(T_0)$ de la réaction (1) à la température T_0 = 298 K. Le signe de $\Delta_r S°_1(T_0)$ était-il prévisible ?

2.3.3. Dans quelles conditions de température et de pression la réaction (1) est-elle favorisée ?

2.3.4. Définir la variance d'un système physicochimique à l'équilibre. La calculer pour le système siège de l'équilibre (1). Conclure.

Dans la suite, on considère que l'enthalpie standard de la réaction (1) est pratiquement indépendante de la température.

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

2.3.6. Donner l'expression numérique de l'enthalpie libre $\Delta_r G°_1(T)$ de la réaction (1) en fonction de la température T.

2.3.7. Calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre $K°_1(T)$ à T = 1150 K. En déduire la valeur numérique de la pression $P_{02(éq)}$ en dioxygène à l'équilibre.

2.3.8. Le cobalt peut être obtenu par réduction de l'oxyde $Co_3O_{4(s)}$ par le carbone. Déterminer le domaine de température dans lequel il faudra se placer pour réaliser cette réduction. Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondante et calculer son enthalpie libre $\Delta_r G°_4(T)$ sachant que :

$3/2\ Co_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 1/2\ Co_3O_{4(s)}$, $\Delta_r G°_2(T)$ = - 455 + 0,193T (en $kJ.mol^{-1}$);

$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$, $\Delta_r G°_3(T)$ = - 393 -0,003T (en $kJ.mol^{-1}$).

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Diagrammes potentiel-pH
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions de complexation
- Réactions acide-base
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/cnc/mp