

A. CHIMIE DU COBALT

1. Autour de l'élément cobalt

- 1.1. Co : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$
- 1.2. Le cobalt appartient au bloc d et fait donc partie des éléments de transition.
- 1.3. Co^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^7$
 Co^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$, plus stable en $4s^0 3d^5$
- 1.4. Le cobalt est présent dans la vitamine B12

2. Dissociation du carbonate de Cobalt

- (1) $CoCO_{3(s)} = CoO_{(s)} + CO_{2(g)}$
- (2) $C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2 CO_{(g)}$

2.1. formule de Gibbs : $v = n + 2 - \varphi - r$ avec :
 n : nombre de constituants chimiques = 5
 φ : nombre de phases = 4
 r : nombre d'équilibres chimiques : 2
 d'où **v = 1**

Le système est monovariant. L'expérimentateur ne peut fixer qu'un paramètre intensif pour définir un état d'équilibre.

2.2. En utilisant l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$

$$(1) \quad \Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0(CoO_{(s)}) + \Delta_f H^0(CO_{2(g)}) - \Delta_f H^0(CoCO_{3(s)})$$

$$\Delta_r H_1^0 = -238 - 393 + 710 = \underline{79 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\Delta_r S_1^0 = S^0(CoO_{(s)}) + S^0(CO_{2(g)}) - S^0(CoCO_{3(s)})$$

$$\Delta_r S_1^0 = 53 + 213 - 132 = \underline{134 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

d'où : (1) $\Delta_r G_1^0 = (79.10^3 - 134 T) \text{ J.mol}^{-1}$, avec T en K

de même :

$$(2) \quad \Delta_r H_2^0 = 2 \Delta_f H^0(CO_{(g)}) - \Delta_f H^0(CO_{2(g)}) - \Delta_f H^0(C_{(s)})$$

$$\Delta_r H_2^0 = 2 \times -110 + 393 = \underline{173 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\Delta_r S_2^0 = 2S^0(CO_{(g)}) - S^0(CO_{2(g)}) - S^0(C_{(s)})$$

$$\Delta_r S_2^0 = 2 \times 197 - 213 - 5,7 = \underline{175,3 \text{ kJ.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

d'où : (2) $\Delta_r G_2^0 = (173.10^3 - 175,3 T) \text{ J.mol}^{-1}$, avec T en K

2.3. Lorsque les deux équilibres sont réalisés $\Delta_r G = 0$, soit :

$$(1) \quad \Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^0 + RT \ln Q_1 = \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0 + RT \ln \frac{p(CO_2)}{p^0} = 0$$

$$T = \frac{\Delta_r H_1^0}{\Delta_r S_1^0 - R \ln \frac{p(CO_2)}{p^0}} \quad \text{AN: } T = \frac{79.10^3}{134 - 8,31 \ln 5} = \underline{655 \text{ K}}$$

$$(2) \quad \Delta_r G_2 = \Delta_r G_2^0 + RT \ln Q_2 = \Delta_r H_2^0 - T \Delta_r S_2^0 + RT \ln \frac{p(CO)^2}{p(CO_2)p^0} = 0$$

$$p(CO) = \left(p(CO_2) p^0 e^{\frac{\Delta_r G_2^0}{RT}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{AN: } p(CO) = \left(5e^{\frac{-173.10^3 - 175,3 \times 655}{8,31 \times 655}} \right)^{\frac{1}{2}} = \underline{1,07.10^{-2} \text{ bar}}$$

$$2.4. (1) \quad K_1^0 = e^{\frac{\Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0}{RT}} \quad K_1^0 = e^{\frac{79.10^3 - 700 \times 134}{8,31 \times 700}} = \underline{12,7}$$

$$(2) \quad K_2^0 = e^{\frac{\Delta_r H_2^0 - T \Delta_r S_2^0}{RT}} \quad K_2^0 = e^{\frac{173.10^3 - 700 \times 175,3}{8,31 \times 700}} = \underline{1,76.10^{-4}}$$

A l'équilibre (1) : $\frac{p(CO_2)}{p^0} = K_1^0$, d'où : $p(CO_2) = K_1^0 p^0$

A l'équilibre (2) : $\frac{p(CO)^2}{p^0 p(CO_2)} = K_2^0$, d'où : $p(CO) = \sqrt{K_2^0 p^0 p(CO_2)}$

$$\text{AN: } p(CO_2) = 12,7 \text{ bar} \quad p(CO) = \sqrt{1,76.10^{-4} \times 12,7} = \underline{4,7.10^{-2} \text{ bar}}$$

2.5. Le tableau d'avancement, réalisé pour les deux équilibres simultanément, est le suivant (ξ_1^{eq} et ξ_2^{eq} sont les avancements à l'équilibre respectivement de (1) et (2))

	CoCO _{3(s)}	CoO _(s)	CO _{2(g)}	C _(s)	CO _(g)
i	n ₁			n ₂	
eq	n ₁ - ξ_1^{eq}	ξ_1^{eq}	$\xi_1^{eq} - \xi_2^{eq}$	n ₂ - ξ_2^{eq}	2 ξ_2^{eq}

Pour que les deux équilibres soient établis, il faut que les pressions partielles en CO et CO₂ soient égales à celles déterminées en 2.4. et qu'il reste les solides CoCO_{3(s)} et C_(s).

Pour qu'il reste CoCO_{3(s)} et C_(s), il faut que : n₁ - $\xi_1^{eq} \geq 0$ et n₂ - $\xi_2^{eq} \geq 0$, c'est-à-dire $n_1 \geq \xi_1^{eq}$ et $n_2 \geq \xi_2^{eq}$

Les valeurs minimales de n₁ et n₂ sont donc les valeurs des avancements à l'équilibre.

Or, à l'équilibre :

$$p(\text{CO}) = (2 \xi_2^{eq}) \frac{RT}{V} \quad p(\text{CO}_2) = (\xi_1^{eq} - \xi_2^{eq}) \frac{RT}{V}$$

$$\text{d'où : } \xi_2^{eq} = \frac{p(\text{CO})V}{2RT} \quad \xi_1^{eq} = \xi_2^{eq} + \frac{p(\text{CO}_2)V}{RT}$$

$$\text{AN : } \underline{\underline{\xi_2^{eq}}} = \frac{4,7 \cdot 10^3 \times 10 \cdot 10^{-3}}{2 \times 8,31 \times 700} = \underline{\underline{4,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}}$$

$$\underline{\underline{\xi_1^{eq}}} = 4,04 \cdot 10^{-3} + \frac{12,7 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{2 \times 8,31 \times 700} = \underline{\underline{1,10 \text{ mol}}}$$

2.6. Le système est monovariant. Le paramètre intensif T étant fixé, la modification d'un autre paramètre intensif entraîne une rupture d'équilibre

- L'introduction de C_(s) ne modifie aucun paramètre intensif et n'entraîne ni déplacement ni rupture d'équilibre.
- L'introduction de CO₂ à T et V constant modifie le paramètre pression partielle en CO₂.

On observe alors soit la rupture de l'équilibre (1) dans le sens inverse, soit celle de l'équilibre (2) dans le sens direct.

On ne connaît pas les quantités introduites n₁ et n₂ ni la quantité n' ce CO₂ ajoutée, mais l'on peut proposer par exemple une rupture de l'équilibre (1) entraînant la consommation de tout CoO_(s) et le déplacement de l'équilibre (2) :

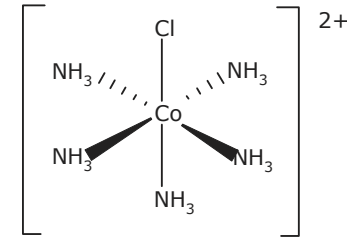
	CoCO _{3(s)}	CoO _(s)	CO _{2(g)}	C _(s)	CO _(g)
i	n ₁ - ξ_1^{eq}	ξ_1^{eq}	$\xi_1^{eq} - \xi_2^{eq} + n'$	n ₂ - ξ_2^{eq}	2 ξ_2^{eq}
f	n ₁	0	n' - $\xi_2^{eq} - x$	n ₂ - $\xi_2^{eq} - x$	x + 2 ξ_2^{eq}

x peut être déterminé en écrivant la condition d'équilibre pour (2) :

$$\frac{p(\text{CO})^2}{p^0 p(\text{CO}_2)} = K_2^0, \text{ soit : } \frac{RT (x + 2\xi_2^{eq})^2}{p^0 V (n' - x - \xi_2^{eq})} = K_2^0$$

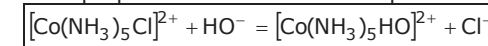
3. Cinétique de la formation du complexe pentaamminehydroxycobalt (III)

3.1. La géométrie du complexe est **octaédrique** :

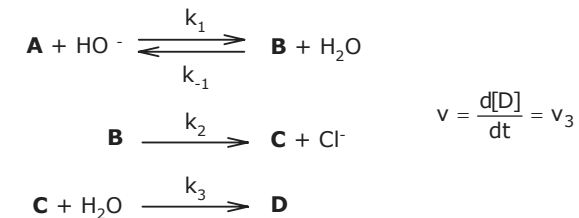


La structure présente un plan de symétrie et n'est donc **pas chirale**.

3.2. Le mécanisme est un mécanisme par stades, l'équation bilan est obtenu en superposant les différentes étapes :



3.3. En utilisant les notations simplifiées proposées par l'énoncé et en notant A le complexe de départ, le mécanisme s'écrit :



L'application de l'AEQS à B et C donne :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[\text{B}]}{dt} &= v_1 - v_{-1} - v_2 = 0 \\ \frac{d[\text{C}]}{dt} &= v_2 - v_3 = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow (1) v_2 = v_3 \text{ et } (2) v_1 = v_2 + v_{-1}$$

En introduisant les lois de Van't Hoff dans les équations (1) et (2), on obtient :

$$v = v_2 = k_2[B]$$

$$k_1[A] \cdot [HO^-] = k_{-1}[B] \cdot [H_2O] + k_2[B] \Rightarrow [B] = \frac{k_1[A] \cdot [HO^-]}{k_{-1}[H_2O] + k_2}$$

$$v = k_2 \frac{k_1[A] \cdot [HO^-]}{k_{-1}[H_2O] + k_2}$$

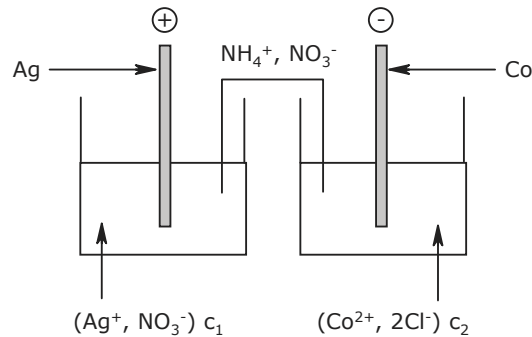
$$\text{d'où : } v = k_2 \frac{k_1[A] \cdot [HO^-]}{k_{-1}[H_2O] + k_2}$$

3.4. On obtient la loi de vitesse proposée par l'énoncé si $k_2 \ll k_{-1}[H_2O]$, c'est-à-dire si $v_2 \ll v_{-1}$.

4. Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II)

4.1. Constitution de la pile :

4.1.1. Schéma de la pile :



4.1.2. Le pont salin permet la fermeture du circuit, les ions nitrate et ammonium y circulent de manière à rétablir l'électroneutralité des solutions.

4.1.3. Avec du bromure de potassium on pourrait observer, dans le bécher de gauche, la précipitation du bromure d'argent.

4.2. Détermination du potentiel standard du couple Co^{2+} / Co :

4.2.1. La réduction a lieu au pôle + : $Ag^+ + e^- = Ag$
L'oxydation a lieu au pôle - : $Co = Co^{2+} + 2 e^-$

$$\text{d'où l'équation : } 2Ag^+ + Co = Co^{2+} + 2Ag$$

4.2.2. $E = E_{Ag} - E_{Co}$, d'où, en appliquant la loi de Nernst :

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln[Ag^+] - E_{Co^{2+}/Co}^0 - \frac{RT}{2F} \ln[Co^{2+}]$$

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln c_1 - E_{Co^{2+}/Co}^0 - \frac{RT}{2F} \ln c_2$$

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Co^{2+}/Co}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(c_1)^2}{c_2}$$

4.2.3. D'après ce qui précède :

$$E_{Co^{2+}/Co}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(c_1)^2}{c_2} - E$$

$$\text{AN : } E_{Co^{2+}/Co}^0 = 0,80 + 0,03 \log \frac{0,1^2}{0,1} - 1,05 = \underline{\underline{-0,28 V}}$$

4.2.4. A l'équilibre $E = 0$ et $Q_r = \frac{[Co^{2+}]_{eq}}{[Ag^+]_{eq}^2} = K^0$, d'où :

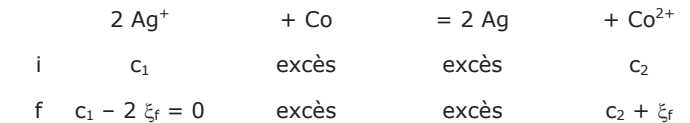
$$0 = E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Co^{2+}/Co}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{K^0}$$

$$\frac{RT}{2F} \ln K^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Co^{2+}/Co}^0$$

$$K^0 = e^{\frac{2F}{RT} (E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Co^{2+}/Co}^0)}$$

$$\text{AN : } K^0 = 10^{\frac{1}{0,03} (0,80 + 0,28)} = \underline{\underline{10^{36}}}$$

4.2.5. La réaction de fonctionnement de la pile est totale ; lorsque la pile est usée, le réactif limitant (ici Ag^+) a disparu.



Lorsque la pile est usée il ne reste que des traces d'ions Ag^+ à gauche et la concentration en ions Co^{2+} à droite est :

$$c_2 + \frac{c_1}{2} = \underline{\underline{0,15 mol.L^{-1}}}$$

4.3. Détermination du produit de solubilité de $Co(OH)_2$

4.3.1. La relation établie en 4.2.2. reste valable. On en déduit, en notant c_2' la nouvelle concentration en Co^{2+} :

$$E' - E_{Ag^+/Ag}^0 + E_{Co^{2+}/Co}^0 - 0,03 \log(c_1)^2 = -0,03 \log c_2'$$

$$\log c_2' = \frac{E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Co^{2+}/Co}^0 - E'}{0,03} + 2 \log c_1$$

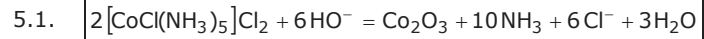
$$\text{AN : } \log c_2' = \frac{0,80 + 0,28 - 1,18}{0,03} + 2 \log 0,1 = -5,33$$

$$\Rightarrow c_2' = \underline{\underline{4,64 \cdot 10^{-6} mol.L^{-1}}}$$

4.3.2. Pour répondre à cette question il faudrait connaître soit la quantité d'hydroxyde de sodium introduite à droite, soit le pH

du compartiment, de manière à déterminer la concentration en HO^- à l'équilibre (après précipitation) et déterminer ainsi $K_s = [\text{Co}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2$, où $[\text{Co}^{2+}]_{\text{eq}}$ est la concentration c' déterminée en 4.3.1.

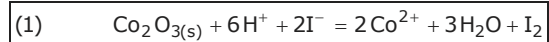
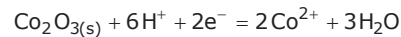
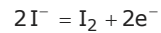
5. Analyse de la composition d'un complexe du cobalt



5.2. Le flacon contenant l'acide chlorhydrique permet de **piéger les vapeurs d'ammoniac** formées.

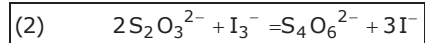
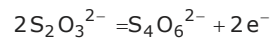
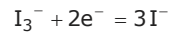
5.3.

– réduction de l'oxyde de cobalt III :



– réaction support du titrage :

(dosage du diiode formé par la réaction précédente) :



5.4. L'empois d'amidon est un indicateur coloré. Il forme un complexe bleu nuit avec le diiode. A l'équivalence, la coloration bleue disparaît. Il est préférable de n'introduire l'empois d'amidon que juste avant l'équivalence (lorsque la coloration jaune des ions triiodures s'atténue) afin d'éviter la décomposition irréversible de l'amidon en présence d'une concentration trop élevée de diiode.

5.5.

5.5.1. La recoloration rose de la solution s'obtient lorsque l'empois d'amidon est décoloré, c'est-à-dire à l'équivalence de la réaction (2), lorsque :

$$\frac{(n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})_{\text{versé}}}{2} = (n_{\text{I}_3^-})_{\text{initial}} = (n_{\text{I}_2})_{\text{formé par (1)}} = (n_{\text{Co}_2\text{O}_3})$$

Or, quelles que soient les valeurs de n et p, la conservation de l'élément Co impose :

$$(n_{\text{Co}_2\text{O}_3}) = \frac{(m_{\text{Complexe}})_{\text{décomposé}}}{2} = \frac{(m_{\text{Complexe}})_{\text{décomposé}}}{2M_{\text{Complexe}}}$$

$$\text{d'où : } M_{\text{Complexe}} = \frac{(m_{\text{Complexe}})_{\text{décomposé}}}{2(n_{\text{Co}_2\text{O}_3})} = \frac{m}{(n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})_{\text{versé}}}$$

$$\boxed{M_{\text{Complexe}} = \frac{m}{cV_e}} \quad \underline{\underline{\text{AN}}} : \underline{\underline{M_{\text{Complexe}}}} = \frac{500}{20,1 \times 0,1} = \underline{\underline{249 \text{ g.mol}^{-1}}}$$

5.5.2. Avec n = 1 et p = 2 :

$$\underline{\underline{M_{\text{Complexe}}}} = M_{\text{Co}} + 3M_{\text{Cl}} + 5M_{\text{N}} + 15M_{\text{H}} = \underline{\underline{250 \text{ g.mol}^{-1}}}, \text{ compatible avec la valeur obtenue expérimentalement.}$$