

**BANQUE D'ÉPREUVES G2E**  
**CHIMIE**  
**Durée : 3 heures**

**Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées. L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.**

**Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.**

**Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question traitée.**

**Il est conseillé d'accorder la plus grande attention à la clarté de la rédaction, à la présentation et aux schémas.**

**Les données nécessaires à la résolution de certaines questions et des applications numériques sont données en annexe à la page**

**De très nombreuses questions sont indépendantes. Il est conseillé aux candidats de prendre connaissance rapidement de la totalité du texte du sujet.**

- **Partie A : chimie du cobalt (chimie générale)**
- **Partie B : dépendance et sevrage tabagique (chimie organique)**

**A. CHIMIE DU COBALT**

## 1. Autour de l'élément cobalt

*Le cobalt est un élément en faible abondance dans la croûte terrestre. A l'état naturel, il est associé sous forme oxydée à d'autres éléments comme le cuivre, le nickel ou l'arsenic. Il a été isolé par Georg Brandt en 1735. C'est un métal gris-bleu brillant, dur et ductile.*

*Les principaux secteurs d'utilisation sont les alliages durs, les aimants, la céramique et la chimie (sous forme de complexes catalyseurs de nombreuses réactions chimiques).*

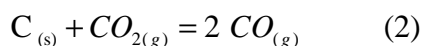
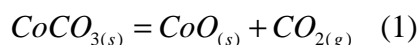
*Les chinois utilisaient déjà des composés du cobalt pour la teinture de leur porcelaine (dynastie Tang et dynastie Ming).*

- 1.1. Donner la configuration électronique de l'atome de cobalt dans l'état fondamental.
- 1.2. Préciser à quel bloc de la classification périodique appartient le cobalt. Comment appelle-t-on les éléments de ce bloc ?
- 1.3. Donner la configuration électronique de l'ion cobalt II,  $\text{Co}^{2+}$ , et de l'ion cobalt III,  $\text{Co}^{3+}$  dans l'état fondamental.
- 1.4. Le cobalt est présent dans une molécule importante intervenant dans le métabolisme de certains acides aminés et acides gras. Quelle est cette molécule ?

## 2. Dissociation du carbonate de cobalt

*Le carbonate de cobalt trouve son application dans les pigments pour peintures, mais surtout dans la fabrication de piles et de batteries pour les appareils photographiques, les caméras vidéo et les téléphones portables.*

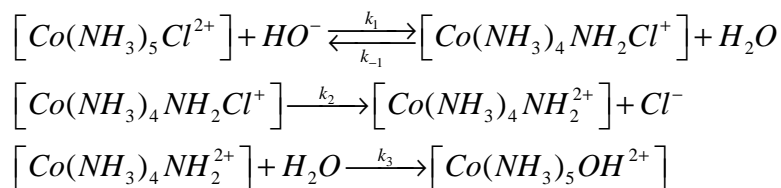
On considère un système physico-chimique au sein duquel interviennent les deux réactions dont les équations sont les suivantes :



- 2.1. Déterminer la variance du système physico-chimique et commenter la valeur trouvée.
- 2.2. Etablir, pour chacune de ces deux réactions, l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de la température T.
- 2.3. Dans ce système en équilibre, on mesure une pression partielle en dioxyde de carbone  $p(\text{CO}_2) = 5,0$  bar.  
Déterminer :
  - la température T ;
  - la pression partielle en monoxyde de carbone  $p(\text{CO})$ .
- 2.4. On se place désormais à une température de 700 K. Calculer :
  - les valeurs des constantes d'équilibre  $K^\circ_1$  et  $K^\circ_2$  pour les deux réactions (1) et (2) à 700 K ;
  - les pressions partielles des gaz à l'équilibre.
- 2.5. Dans un récipient initialement vide, de volume  $V = 10,0$  L maintenu à 700 K, on introduit les quantités  $n_1$  et  $n_2$  de carbonate de cobalt et de carbone.  
Déterminer les valeurs minimales de  $n_1$  et  $n_2$  pour que les deux équilibres puissent être atteints.
- 2.6. Préciser, en argumentant votre réponse, si les équilibres (1) et (2) subissent un déplacement, et si oui dans quel sens, dans les deux cas suivants :
  - ajout de carbone à température T et volume V constants ;
  - ajout de dioxyde de carbone à température T et volume V constants.

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

On étudie la cinétique de la formation du complexe pentaamminehydroxocobalt (III) dans un solvant non aqueux dont le mécanisme est décrit ci-dessous :



3.1. Donner la géométrie de l'ion pentaamminechlorocobalt (III)  $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ . Cet ion est-il chiral ?

3.2. Ecrire l'équation de la réaction de formation du complexe pentaamminehydroxocobalt (III)  $[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$

3.3. Exprimer la vitesse de formation du complexe pentaamminehydroxocobalt (III) (noté D), en fonction des concentrations des réactifs et des constantes de vitesse  $k_i$  données. On appliquera l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) aux intermédiaires réactionnels apparaissant dans le mécanisme :  $[Co(NH_3)_4NH_2Cl]^+$  (noté B) et  $[Co(NH_3)_4NH_2]^{2+}$  (noté C).

3.4. Montrer, en faisant une hypothèse que l'on précisera, que la vitesse de la réaction peut s'écrire sous la forme :

$$v = \frac{k_1 k_2 [Co(NH_3)_5Cl^{2+}] [HO^-]}{k_{-1} [H_2O]}$$

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

*L'élaboration de piles et la mesure de force électromotrice permettent de déterminer certaines constantes d'équilibre. L'étude qui va suivre se propose d'utiliser une pile pour déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II).*

Dans un bécher (noté 1), on verse 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> de concentration molaire  $c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , puis on y plonge une électrode d'argent.

Dans un second bécher (noté 2), on verse 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorure de cobalt CoCl<sub>2</sub> de concentration molaire  $c_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , puis on y plonge une électrode de cobalt.

On relie les deux béchers par un pont salin contenant du nitrate d'ammonium NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. On mesure alors une force électromotrice, notée E, aux bornes de la pile ainsi constituée. L'expérience donne : E = 1,05 V à une température de 25 °C.

4.1. Schématisation de la pile.

4.1.1. Effectuer un schéma de la pile.

4.1.2. Indiquer le rôle du pont salin ?

4.1.3. Expliquer pourquoi on ne peut-on pas utiliser un pont contenant du bromure de potassium ?

4.2. Détermination du potentiel standard du couple  $Co^{2+}_{(aq)}/Co_{(s)}$

4.2.1. Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu dans la pile quand celle-ci débite sachant que l'électrode d'argent constitue le pôle positif de la pile.

4.2.2. En négligeant le potentiel de jonction et à l'aide des relations de Nernst, donner l'expression littérale de la force électromotrice de la pile.

4.2.3. Déterminer, dans les conditions de l'expérience, la valeur du potentiel standard du couple  $Co^{2+}_{(aq)}/Co_{(s)}$ .

4.2.4. Donner la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile.

4.2.5. Déterminer la composition de la pile lorsque celle-ci est usée, c'est-à-dire ne débite plus.

4.3. Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II)  $\text{Co(OH)}_{2(s)}$ .

On ajoute dans le bécher 2, contenant des ions  $\text{Co}^{2+}$  en solution aqueuse, une pastille d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}_{(s)}$ . L'hydroxyde de cobalt  $\text{Co(OH)}_{2(s)}$  précipite. On mesure alors la force électromotrice de la pile ainsi constituée et on obtient une valeur  $E' = 1,18 \text{ V}$ .

4.3.1. Déterminer la valeur de la concentration molaire des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans le bécher 2.

4.3.2. En déduire la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II).

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

On désire analyser la constitution d'un complexe du cobalt donnant en présence d'ions chlorure un solide de formule  $[\text{CoCl}_n(\text{NH}_3)_{6-n}]\text{Cl}_p$ .

On décompose une masse  $m = 500 \text{ mg}$  du en les plaçant dans un ballon de  $250 \text{ cm}^3$  contenant environ  $100 \text{ cm}^3$  de soude à 10 %. On équipe le ballon d'un tube à dégagement relié à un flacon de garde, suivi d'un flacon laveur rempli de  $200 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique. On chauffe modérément le mélange dans un ballon avec un bec Bunsen pendant quelques minutes, puis on laisse refroidir la solution.

5.1. Le complexe se décompose en présence d'ions hydroxyde en oxyde de cobalt (III) solide  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , en ammoniac et en ions chlorures. Donner l'équation de la réaction de décomposition en prenant pour valeurs de  $n$  et de  $p$  :  $n = 1$  et  $p = 2$ .

5.2. Quelle est l'utilité du flacon laveur contenant de l'acide chlorhydrique ?

On verse, ensuite, le contenu du ballon dans un erlenmeyer de  $300 \text{ cm}^3$ . On ajoute deux spatules d'iodure de potassium KI. Sous agitation magnétique, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dissolution complète du solide. On dose alors la solution obtenue par une solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration molaire  $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  en utilisant de l'empois d'amidon.

5.3. Donner l'équation de la réaction réduction par les ions iodure de l'oxyde de cobalt (III) en cobalt (II), puis l'équation du dosage par le thiosulfate de sodium des ions triiodure  $\text{I}_3^-$  formés (on rappelle que le diiode formé réagit avec les ions iodure présents en excès pour conduire aux ions triiodure)

5.4. Quel est le rôle de l'empois d'amidon ? Comment doit-il être utilisé dans le titrage ?

5.5. La recoloration en rose du mélange contenu dans le bécher (coloration due à la présence de l'ion  $\text{Co}^{2+}$ ) apparaît pour un volume versé de solution de thiosulfate égal à  $20,1 \text{ cm}^3$ .

5.5.1. En déduire la masse molaire du complexe.

5.5.2. Ce résultat est-il compatible avec l'hypothèse effectuée sur la composition de l'ion complexe ( $n = 1$  et  $p = 2$ ) ?

## DONNEES

### Données à 298 K :

- Numéro atomique du cobalt :  $Z = 27$
- Masses molaires atomiques  $M$  (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

Atome	H	N	Cl	Co
$M$ (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	1	14	35,5	58,9

- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$
- Potentiel standard d'oxydoréduction à :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$   
 $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$   
 $E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$

$$\frac{R \times T \times \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V}$$

- Grandeurs molaires standard :

	$\text{C}_{(s)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{CoO}_{(s)}$	$\text{CoCO}_{3(s)}$
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	5,7	197	213	53	132
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	-110	-393	-238	-710

- Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits  
 $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Spectroscopie infra-rouge :  
 Nombres d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de bandes d'absorption de quelques groupements :

C=O cétone : 1705-1725  
 OH lié alcool : 3300-3550