

Concours blanc PCSI 2017, épreuve de chimie SI (1h) : autour du cobalt

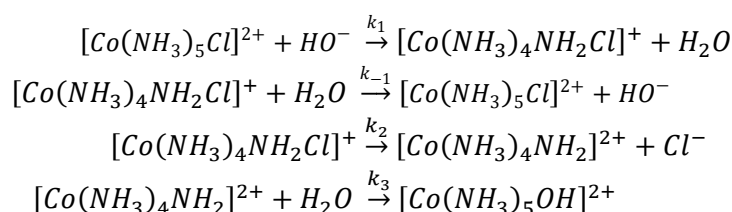
I L'élément cobalt

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).

- 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, Co^{2+} , et de l'ion cobalt III, Co^{3+} dans l'état fondamental.

II Cinétique de la formation du complexe pentaamminehydroxocobalt (III)

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



- 2.1. Dessiner spatialement l'ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Quelle est sa géométrie ? Cet ion est-il chiral ? Quel est le degré d'oxydation du cobalt dans ce complexe de pentaamminechlorocobalt ? Justifier. Ce complexe sera noté A dans la suite.
- 2.2. Ecrire l'équation de la réaction de formation du complexe, noté D, pentaamminehydroxocobalt (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$.
- 2.3. Exprimer la vitesse de formation du complexe pentaamminehydroxocobalt (III) (qu'on notera 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 : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]^+$ (qu'on notera B) et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2]^{2+}$ (qu'on notera C).
- 2.4. Montrer, en faisant une hypothèse que l'on précisera, que la vitesse de la réaction peut s'écrire sous la forme :

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} [\text{HO}^-]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}]}$$

III 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 cm³ d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 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 cm³ d'une solution de chlorure de cobalt CoCl_2 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_4NO_3 . On mesure alors une force électromotrice, notée E, aux bornes de la pile ainsi constituée. L'expérience donne : $E = 1,05 \text{ V}$ à une température de 25 °C.

3.1. Schématisation de la pile.

- 3.1.1. Effectuer un schéma de la pile.
- 3.1.2. Indiquer le rôle du pont salin. Pourquoi ne peut-on pas utiliser un pont contenant du bromure de potassium ?

3.2. Détermination du potentiel standard du couple $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Co}_{(\text{s})}$

- 3.2.1. 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.
- 3.2.2. A l'aide des relations de Nernst, donner l'expression littérale de la force électromotrice de la pile.
- 3.2.3. Déterminer, dans les conditions de l'expérience, la valeur du potentiel standard du couple $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Co}_{(\text{s})}$.
- 3.2.4. Donner la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile.
- 3.2.5. Déterminer la composition en ions de la pile lorsque celle-ci est usée, c'est-à-dire ne débite plus.

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

On ajoute dans le bécher 2, contenant des ions Co^{2+} en solution aqueuse, des ions HO^- sans variation de volume.

L'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ précipite. On mesure alors la force électromotrice de la pile ainsi constituée et on obtient une valeur $E' = 1,18 \text{ V}$. Le pH de la solution contenant Co^{2+} est mesuré et vaut 9,7.

- 3.3.1. Déterminer la valeur de la concentration molaire des ions Co^{2+} dans le bécher 2.
- 3.3.2. En déduire la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II).

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 : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$

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