

Cette épreuve comporte deux parties indépendantes :

- la partie A traite de l'étude de quelques propriétés de trois métaux de transition : le cobalt, le nickel et le cuivre et de quelques-uns de leurs composés
- la partie B porte sur l'étude de trois synthèses organiques.

Données :

Activités des espèces :

. On assimile les activités a_i des espèces dissoutes au rapport de leur concentration à la concentration standard toutes deux étant exprimées en mol.L^{-1} .

. Tous les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

Quelques valeurs numériques utiles :

Charge élémentaire $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante d'Avogadro $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$(RT / F) \cdot \ln 10 = 0,060 \text{ V}$ à 298K

Numéros atomiques : $Z_{\text{Co}} = 27$; $Z_{\text{Ni}} = 28$; $Z_{\text{Cu}} = 29$; $Z_{\text{Ar}} = 18$.

Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : $M_{\text{O}} = 16,0$; $M_{\text{Co}} = 58,9$; $M_{\text{Ni}} = 58,7$; $M_{\text{Cu}} = 63,5$.

Masses volumiques (g.cm^{-3}) : $\rho_{\text{Ni}} = 8,90$; $\rho_{\text{Cu}} = 8,92$;

Rayons ioniques : $R(\text{Co}^{2+}) = 72,0 \text{ pm}$; $R(\text{O}^{2-}) = 140,0 \text{ pm}$

Conductivité du cuivre à 298K : $\sigma_{\text{Cu}} = 5,93 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$;

Mobilité des électrons dans le cuivre à 298 K : $\mu_{\text{Cu}} = 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$

Règles de Slater :

Nombre quantique principal n	1	2	3	4
Nombre quantique apparent n^*	1	2	3	3,7

Contribution à l'effet d'écran d'un électron situé dans le groupe n' sur un électron du groupe n (ns , np) :

	$n' < n-1$	$n' = n-1$	$n' = n$	$n' > n$
$1s$			0,30	0
ns, np	1	0,85	0,35	0

L'énergie E exprimée en électron-volt (eV) d'un électron de nombre effectif Z^* appartenant à un groupe de nombre quantique principal n est :

$$E = - 13,6 \cdot (Z^{*2} / n^2)$$

Données thermodynamiques :

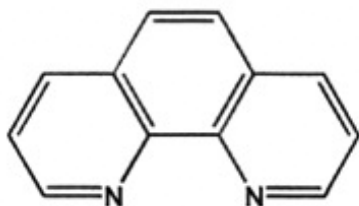
- *Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K*

Espèce	C(s)	CO(g)	Ni(s)	NiO(s)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-110,5	0	-239,8	0
S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	6,0	197	30,0	38,0	205

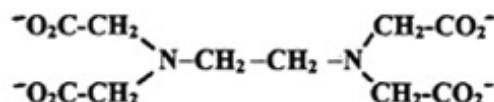
- *Températures de fusion :* nickel : 1453 °C ; oxyde de nickel(II) : 1990 °C

Espèces en solution aqueuse :

. *Formules de quelques ligands :*



Orthophénanthroline notée *phen*



Ion éthylènediaminetétraacétate (E.D.T.A) Y⁴⁻

. *Constantes d'acidité à 298 K :*

- ion ammonium $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$.
- acide éthylènediaminetétraacétique (H₄Y) :
 $pK_{A1} : 2,0 ; \quad pK_{A2} : 2,7 ; \quad pK_{A3} : 6,2 \quad \text{et} \quad pK_{A4} : 10,3$.

. *Constantes de formation de complexes à 298 K :*

- $\log \beta ([NiY]^{2-}) = \log \beta_a = 18,6$.
- $\log \beta_6 ([Ni(NH_3)_6]^{2+}) = \log \beta_b = 8,0$
- $\log \beta_3 ([Fe(phen)_3]^{2+}) = \log \beta_c = 21,3$
- $\log \beta_3 ([Fe(phen)_3]^{3+}) = \log \beta_d = 17,1$
- $\log \beta_3 ([Co(phen)_3]^{2+}) = \log \beta_e = 19,8$
- $\log \beta_3 ([Co(phen)_3]^{3+}) = \log \beta_f = 44,4$

. *Produit de solubilité à 298 K :*

$$pK_s(Ni(OH)_2) = 14,7$$

. *Potentiels redox standard à 298 K :*

$$\begin{aligned} E^\circ(Co^{3+}/Co^{2+}) &= 1,84 \text{ V à pH} = 0,0 \\ E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+}) &= 1,44 \text{ V à pH} = 0,0 \\ E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) &= 0,77 \text{ V à pH} = 0,0 \\ E^\circ(Ni^{2+}/Ni) &= -0,25 \text{ V à pH} = 0,0 \\ E^\circ(Fe^{2+}/Fe) &= -0,44 \text{ V à pH} = 0,0 \\ E(H_2PO_3^-/H_2PO_2^-) &= -0,75 \text{ V à pH} = 4,0 \end{aligned}$$

PARTIE A

LE COBALT, LE NICKEL , LE CUIVRE

Les cinq paragraphes notés 1, 2, 3, 4 et 5 sont indépendants.

1. Les métaux

1.1 Structure électronique

- 1.1.1 Donner la configuration électronique des atomes de cobalt, de nickel et de cuivre dans leur état fondamental.
- 1.1.2 En déduire les ions les plus courants de ces trois éléments.
- 1.1.3 Calculer, en utilisant le modèle de Slater, l'énergie de première ionisation du cuivre.

1.2 Structure cristalline

- 1.2.1 Le nickel et le cuivre cristallisent dans un réseau cubique à faces centrées.
 - 1.2.1.1 Dessiner la maille élémentaire du nickel.
 - 1.2.1.2 Indiquer les positions des sites octaédriques et tétraédriques pour une telle structure.
 - 1.2.1.3 Déterminer le rayon métallique du nickel ainsi que le rayon maximum des atomes susceptibles de s'insérer dans chacun des sites.
 - 1.2.1.4 Le nickel et le cuivre donnent des solutions solides ; indiquer sans aucun nouveau calcul si elles sont de substitution ou d'insertion.
- 1.2.2 Le cobalt cristallise dans un réseau hexagonal compact de paramètres : $a = 252 \text{ pm}$ et $c = 412 \text{ pm}$.
 - 1.2.2.1 Dessiner la maille élémentaire du cobalt.
 - 1.2.2.2 L'hypothèse d'un empilement compact de plans de sphères tangentes est-elle correcte pour décrire la structure du cobalt ? Si oui déterminer son rayon métallique.
- 1.2.3 Le cuivre métallique est un bon conducteur électrique.
 - 1.2.3.1 A quelle grandeur, déjà calculée, peut-on attribuer cette propriété ?
 - 1.2.3.2 Déterminer le nombre de porteurs de charges par unité de volume dans le cuivre ; le comparer au nombre d'atomes de cuivre par unité de volume. Conclure.

1.3 Radioactivité du ^{60}Co

Le bombardement d'un isotope du cobalt avec des neutrons permet d'obtenir du «cobalt 60» ^{60}Co qui est un émetteur β^- avec une période de 5,3 ans.

- 1.3.1 Ecrire l'équation nucléaire de la formation de ^{60}Co en précisant l'élément bombardé et en indiquant clairement les nombres de masse et de charge des espèces mises en jeu.
- 1.3.2 Ecrire de même l'équation de désintégration spontanée de ^{60}Co .
- 1.3.3 Au bout de combien de temps un échantillon de ^{60}Co a-t-il perdu 99 % de son activité ?

2. Les oxydes : structure de CoO , réduction de NiO

2.1 Structure de CoO

2.1.1 L'oxyde de cobalt (II) CoO a une structure type NaCl

2.1.1.1 Représenter sa maille élémentaire

2.1.1.2 En déduire sa masse volumique théorique ρ_{th}

2.1.2 En réalité il s'agit d'un oxyde non stœchiométrique de formule Co_{1-x}O , certains ions Co^{2+} étant remplacés par des ions Co^{3+} avec apparition de lacunes.

2.1.2.1 Sachant que la masse volumique réelle vaut $\rho_r = 6460 \text{ kg.m}^{-3}$, en déduire la valeur de x en supposant que le paramètre du cristal réel soit le même que celui du cristal théorique.

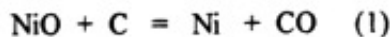
2.1.2.2 Ecrire l'équation modélisant la création de défauts dans CoO . En déduire la formule précise de cet oxyde en fonction de x et de la nature des entités présentes.

2.1.2.3 Le cristal réel d'oxyde de cobalt (II) est un semi-conducteur ; de quel type, n ou p ?

2.1.2.4 En admettant que la conductivité σ de cet oxyde est proportionnelle à x , montrer que, dans le cadre d'approximations que l'on précisera, $\sigma = k \cdot (P(\text{O}_2))^q$ où k est une constante à une température donnée, $P(\text{O}_2)$ la pression du dioxygène au voisinage de l'oxyde et q un nombre dont on déterminera la valeur.

2.2 Réduction de NiO

Les principaux minerais de nickel sont la *garniérite* de Nouvelle Calédonie, silicate de nickel et de manganèse, et la *pyrrhotine nickelifère* du Canada, sulfure mixte de fer, de nickel et de cuivre. Après diverses étapes, il est possible d'obtenir de l'oxyde de nickel NiO que l'on réduit par du carbone selon la réaction d'équation :



L'étude de cette réaction est faite dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

2.2.1 Rappeler en quoi consiste cette approximation.

2.2.2 Pour une température comprise entre 300 K et 1400 K, établir l'expression $\Delta_r G_a^\circ(T)$ de l'enthalpie libre standard de la réaction de formation de CO(g) à partir de C(s) et d'une demi-mole de dioxygène.

2.2.3 Déterminer de même $\Delta_r G_b^\circ(T)$ pour le couple NiO(s) / Ni(s) lors de la formation de l'oxyde de nickel(II) lorsqu'une demi-mole de dioxygène est mise en jeu.

2.2.4 Tracer le diagramme d'Ellingham pour ces deux couples.

Echelles imposées : 1 cm pour 100 K et 2 cm pour 50 kJ.mol⁻¹

2.2.5 Pour chacun des couples considérés, préciser ce que représentent les droites tracées.

2.2.6 On considère la réaction de réduction de l'oxyde de nickel(II) par le carbone selon l'équation :



2.2.6.1 Déterminer l'expression $\Delta_r G_1^\circ(T)$ de l'enthalpie libre standard de cette réaction (1)

2.2.6.2 En déduire la température d'inversion T_i de l'équilibre (1)

2.2.6.3 Industriellement la réduction du nickel s'effectue à 1000°C. Calculer la constante de cet équilibre K_1° à cette température ; conclure.

2.2.7 Parmi les produits susceptibles de se produire lors de cette réaction figure un complexe nickel-carbonyle satisfaisant la règle de Sidgwick ou règle des dix-huit électrons. Donner la formule de ce complexe et préciser, à l'aide d'un schéma, sa géométrie.

3. Titrages du nickel(II) en solution aqueuse

On s'intéresse à la réaction entre une solution de nickel (II) et une solution de sel disodique de l'E.D.T.A noté Na₂H₂Y.

Dans une première manipulation, on fait réagir de l'hydroxyde de sodium avec un mélange de ces deux solutions et on suit l'évolution du pH du système.

Dans une seconde manipulation, on dose la solution de nickel(II) par la solution de Na₂H₂Y en présence d'un indicateur, la *murexide*.

3.1 Etude pH-métrique

Dans un bécher on introduit un volume $V_{0,Y} = 5,00$ mL d'une solution de Na₂H₂Y de concentration C_Y inconnue, puis un volume $V_{0,Ni} = 10,0$ mL de solution de Ni²⁺ de concentration C_{Ni} elle aussi inconnue, et enfin un volume d'eau, $V_{eau} = 10$ mL. Les ions Ni²⁺ ont été ici introduits en excès.

On ajoute alors à l'aide d'une burette graduée, une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration $C_B = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ et on relève le pH après chaque ajout.

Le graphe que l'on peut alors tracer présente deux sauts de pH, l'un pour $V_{e,1} = 11,6 \text{ mL}$ l'autre pour $V_{e,2} = 18,8 \text{ mL}$.

3.1.1 La mesure du pH nécessite l'utilisation de deux électrodes, combinées ou non. Préciser la nature et le rôle de ces deux électrodes.

3.1.2 En remarquant que les ions Ni^{2+} ont été introduits en excès, écrire l'équation de la réaction qui se produit, dans le bécher, lors du mélange des solutions de H_2Y^{2-} et de Ni^{2+} .

3.1.3 Calculer la constante de cet équilibre.

3.1.4 En supposant cette réaction quantitative, indiquer la nature des deux espèces alors présentes dans le mélange et susceptibles de réagir avec l'ion hydroxyde.

3.1.5 Exprimer leurs quantités (en mol) en fonction de $V_{0,Y}$, C_Y , $V_{0,\text{Ni}}$ et C_{Ni} .

3.1.6 Ecrire les équations des deux réactions qui se produisent successivement lors de l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium. Justifier l'ordre dans lequel elles s'effectuent lors du dosage.

3.1.7 A partir des deux volumes équivalents fournis $V_{e,1}$ et $V_{e,2}$, déterminer les concentrations C_Y et C_{Ni} .

3.2 Etude colorimétrique

Dans une solution de pH voisin de 11, la murexide, indicateur de complexométrie, noté Mu est violet-pourpre. Cet indicateur donne, avec l'ion nickel(II) Ni^{2+} , un complexe noté $[\text{Ni}Mu]^{2+}$ de couleur orangée.

Dans un bécher on introduit $V_{0,\text{Ni}} = 10,0 \text{ mL}$ de la solution de Ni^{2+} de concentration C_{Ni} , déterminée au 3.1.7, puis $V = 40,0 \text{ mL}$ de solution d'ammoniac à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et enfin une pointe de spatule de murexide ; soit S la solution préparée. Cette solution est limpide, l'hydroxyde de nickel (II) n'apparaissant pas dans ces conditions.

On ajoute ensuite à la burette graduée, la solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ de concentration C_Y déterminée au 3.1.7 jusqu'au virage de la teinte de la solution de l'orangé au violet-pourpre. On admettra que les teintes des espèces autres que $[\text{Ni}Mu]^{2+}$ et Mu sont ici peu intenses.

3.2.1 Ecrire les équations des deux réactions auxquelles participent les ions Ni^{2+} lors de la préparation de la solution S.

3.2.2 Ecrire l'équation de la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre.

3.2.3 Ecrire l'équation de la réaction justifiant le changement de teinte à l'équivalence.

3.2.4 Déterminer le volume de solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ versé à l'équivalence.

3.2.5 Vérifier, par un calcul approprié, que l'hydroxyde de nickel (II) ne se forme pas lors de la préparation de S.

4. Titrage d'une solution d'ions cobalt (II) en présence d'ions fer(II)

On étudie le dosage d'une solution S' contenant des ions fer(II) et cobalt(II) par une solution de cérium(IV) en présence ou non d'un excès d'orthophénanthroline, notée *phen* par la suite. Le dosage est suivi par potentiométrie. Soit U la tension lue par le millivoltmètre et E le potentiel de l'électrode de mesure :

$$U = E_{\text{électrode de mesure}} - E_{\text{référence}} = E - E_{\text{référence}}$$

L'orthophénanthroline donne des complexes avec les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} et Co^{3+} mais pas avec les ions Ce^{3+} et Ce^{4+} .

Lorsque l'on dose la solution S', en l'absence d'orthophénanthroline, la courbe $U = f(V_{\text{Ce}^{4+}})$ ne présente qu'un saut de potentiel pour $V_{\text{Ce}^{4+}} = V_{E,1}$ alors qu'en présence d'orthophénanthroline en excès, la courbe $U = f(V_{\text{Ce}^{4+}})$ présente deux sauts de potentiel pour $V_{\text{Ce}^{4+}} = V'_{E,1}$ et $V_{\text{Ce}^{4+}} = V'_{E,2}$ avec :

$$V'_{E,2} - V'_{E,1} = V_{E,1}$$

4.1 Etude des complexes du cobalt (II)

4.1.1 Pourquoi dit-on que l'orthophénanthroline est bidentate alors que l'E.D.T.A est hexadentate ? On utilisera la formule de ces ligands pour illustrer la réponse.

4.1.2 Représenter le complexe de formule $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$. Est-il chiral ?

4.1.3 Le complexe $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ présente un nombre effectif de magnétons de Bohr n_{eff} tel que : $n_{\text{eff}} = 3,87$ alors que pour $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $n_{\text{eff}} = 1,74$. On se place dans la théorie du champ cristallin octaédrique.

4.1.3.1 Donner la configuration électronique de l'élément cobalt dans ces deux complexes.

4.1.3.2 Préciser sur un schéma l'occupation des niveaux énergétiques et indiquer pour chaque complexe si le ligand est à champ fort ou à champ faible.

4.2 Diagramme $E = f(p\text{phen})$ pour les degrés (II) et (III) du cobalt et du fer

Le document, fourni en annexe et situé à la dernière page du sujet, présente les diagrammes $E = f(p\text{phen})$ pour les degrés (II) et (III) du fer (en traits pleins) et du cobalt (en traits pointillés) avec $p\text{phen} = -\log [\text{phen}]$.

Ils ont été tracés en se limitant aux espèces suivantes :

- pour l'élément fer : Fe^{2+} , Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$, espèces repérées par l'une des lettres A, B, C ou D ;
- pour l'élément cobalt : Co^{2+} , Co^{3+} , $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ espèces repérées par l'une des lettres E, F, G ou H.

Les concentrations des espèces dissoutes, à l'exception de l'orthophénanthroline ont été prises égales à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Sur chaque frontière il y a égalité des concentrations des espèces contenant un élément métallique.

4.2.1 Diagramme $E = f(pphen)$ pour l'élément fer :

4.2.1.1 En justifiant brièvement les réponses, associer chacune des lettres A, B, C et D à une espèce chimique.

4.2.1.2 Retrouver, par le calcul, l'abscisse de la frontière entre Fe^{2+} et $[\text{Fe}(phen)_3]^{2+}$ puis celle de la frontière entre Fe^{3+} et $[\text{Fe}(phen)_3]^{3+}$.

4.2.1.3 Déterminer alors, suivant les valeurs de $pphen$, les équations $E = f(pphen)$ des frontières entre le fer(II) et le fer(III)

4.2.2 Diagramme $E = f(p phen)$ pour l'élément cobalt :

4.2.2.1 En justifiant brièvement les réponses, associer chacune des lettres E, F, G et H à une espèce chimique.

4.2.2.2 Retrouver, par le calcul, l'abscisse de la frontière entre Co^{2+} et $[\text{Co}(phen)_3]^{2+}$ puis celle de la frontière entre Co^{3+} et $[\text{Co}(phen)_3]^{3+}$.

4.2.2.3 Retrouver, par le calcul, la pente de la frontière entre les espèces $[\text{Co}(phen)_3]^{3+}$ et Co^{2+}

4.3 Interprétation du dosage

4.3.1 Quelles électrodes peut-on utiliser pour ce dosage ?

4.3.2 En s'aidant, si nécessaire, du tracé sur le document, de la frontière $E = f(pphen)$ pour le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, interpréter les résultats obtenus lors du dosage de la solution S' contenant des ions fer(II) et cobalt(II) par une solution de cérium(IV) :

- en l'absence d'orthophénanthroline,
- en présence d'un excès d'orthophénanthroline ($pphen = 1,0$ par exemple).

4.3.3 En prenant pour le potentiel de l'électrode de référence $E_{\text{ref}} = 0,25 \text{ V}$, tracer, pour les deux dosages considérés à la question 4.3.2, l'allure des graphes $U = f(V_{\text{Ce}^{4+}})$ dans l'hypothèse où, dans S', $[\text{Fe}^{2+}] \approx 2 [\text{Co}^{2+}]$.

5. Nickelage de pièces métalliques

Le nickelage de pièces en fer ou en acier est utilisé pour protéger celles-ci de la corrosion ; on distingue le nickelage chimique et le nickelage électrochimique.

5.1 Nickelage chimique :

5.1.1 Peut-on obtenir un dépôt de nickel en plongeant une lame de fer dans une solution d'ions nickel(II) ? Si oui calculer la constante d'équilibre de la réaction correspondante.

5.1.2 Industriellement, on prépare une solution en mélangeant une solution de chlorure de nickel(II) et une solution d'hypophosphite de sodium ($\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_2^-$) toutes deux à la concentration de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH est amené à 4 avec une solution tampon adéquate. Cette solution semble inerte.

5.1.2.1 Monter qu'une réaction devrait se produire lors de la préparation de la solution ; écrire son équation.

5.1.2.2 A quoi peut-on attribuer l'apparente inertie observée ?

5.1.2.3 Lorsqu'on plonge une lame de fer ou d'acier dans cette solution, la lame se recouvre d'un dépôt de nickel très régulier et très résistant. Interpréter alors la formation du dépôt de nickel sur la lame de fer ou d'acier.

5.2. Nickelage électrochimique :

On réalise un dépôt électrolytique de nickel à partir d'une solution d'ions nickel à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution utilisée a un $\text{pH} = 4,0$; le potentiel cathodique est noté E_{cath} . Deux réactions sont observées à la cathode lors de cette opération. La densité de courant total est $j = 5,0 \text{ A.dm}^{-2}$. La surtension η_{Ni} de dépôt du nickel est donnée par la relation de Tafel :

$$\eta_{\text{Ni}} = -0,15 \cdot \log |j_{\text{Ni}}| - 0,31$$

avec η_{Ni} en volt (V) et j_{Ni} en ampère par décimètre - carré (A.dm^{-2} .)

On admettra que la surtension, à courant nul, du couple H^+ / H_2 est nulle sur le nickel.

5.2.1 Ecrire les équations des deux réactions électrochimiques qui ont lieu à la cathode.

5.2.2 Rappeler, en s'aidant éventuellement d'un schéma, la définition de la surtension cathodique relative au nickel. Tracer le graphe $j_{\text{Ni}} = f(E_{\text{cath}})$ pour la réduction du nickel pour $|j_{\text{Ni}}|$ compris entre 0 et 5 A.dm^{-2} .

Echelles imposées : 2 cm pour 0,1 V en abscisse et 1 cm pour 1 A.dm^{-2} en ordonnée

5.2.3 Le potentiel cathodique est fixé à la valeur $E_{\text{cath}} = -0,65 \text{ V}$.

5.2.3.1 Déterminer la valeur de la densité de courant relative au dépôt de nickel j_{Ni} dans ces conditions .

5.2.3.2 En déduire le rendement cathodique du dépôt de nickel. Pourquoi n'est - il pas de 100 % ?

5.2.3.3 Calculer alors la vitesse du dépôt de nickel, v_d , en micromètres par minutes ($\mu\text{m.min}^{-1}$).