

Chimie 1
(Durée : 3 heures)

Pour cette épreuve, l'usage des calculatrices est interdit.

L'élément Cobalt

CORRIGE

I Le noyau de l'atome de cobalt

-L'élément cobalt possède un isotope stable $^{59}_{27}\text{Co}$.

I-1) Donner la signification des nombres 27 et 59 et retrouver la composition du noyau.

27 : numéro atomique = nombre de protons

59 : nombre de masse = nombre de protons + nombre de neutrons

I-2) L'isotope $^{60}_{27}\text{Co}$ est radioactif. Le temps de demi-réaction (ou période) est $t_{1/2} = 5,3$ ans.

a) Au bout de combien d'années, ne reste-t-il que le quart du nombre initial d'atomes?

$$N = N_0 e^{-kt} \text{ avec } k = \ln 2 / t_{1/2}$$

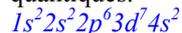
$$t = 10,6 \text{ ans}$$

I-3) Le noyau de $^{60}_{27}\text{Co}$ se désintègre en émettant un électron (radioactivité β). Quelle est la composition du noyau produit ? On précisera le numéro atomique de l'élément produit (transmutation radioactive). De quel élément s'agit-il ?



II L'atome de cobalt

II-1) Ecrire la configuration électronique d'un atome de cobalt dans son état fondamental. A quel bloc d'éléments appartient-il? Préciser le remplissage des sous-couches de valence, en le justifiant à l'aide du modèle des cases quantiques.



Le cobalt fait partie des éléments de transition (couche d en cours d'élaboration)

Cases quantiques de la couche de valence



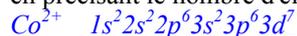
II-2) Utiliser la méthode de Slater pour déterminer les charges effectives auxquelles sont soumises un électron 4s et un électron 3d. Peut-on en déduire lesquels sont les plus fortement liés au sein du cortège électronique?

$$Z_{\text{eff},4s} = 3,9$$

$$Z_{\text{eff},3d} = 6,9$$

les électrons 3d sont plus liés au noyau

II-3) Le cobalt peut former deux types d'ions Co^{2+} et Co^{3+} . Donner la structure électronique de chacun de ces ions en précisant le nombre d'électrons appartenant à la couche de valence.



II-4) Dans le cadre de la méthode de Slater, poser le calcul pour déterminer l'énergie de première ionisation de l'atome de cobalt en fonction des charges effectives des espèces concernées. (On ne demande pas d'effectuer le calcul numérique).

$$E_{i,1} = E_{\text{Co}^+} - E_{\text{Co}} = (+2Z_{\text{eff},4s,\text{Co}}^2 - Z_{\text{eff},4s,\text{Co}^+}^2) \cdot 13,6/4^2$$

II-5) Ecrire une configuration électronique possible du premier état excité. La longueur d'onde du rayonnement correspondant à la transition entre l'état fondamental et le premier état excité est $\lambda = 420$ nm. En déduire la différence d'énergie, exprimée en eV, entre ces états. *Remarque: on recommande de poser le calcul, de simplifier l'expression au maximum et de calculer une valeur approchée.*

*Premier état excité possible : $1s^2 2s^2 2p^6 3d^7 4s^1 4p^1$
 $E(eV) \approx 3eV$*

II-6) L'énergie de première ionisation du cobalt est $E_i = 8,8$ eV. L'atome, initialement dans son état fondamental, est ionisé par un photon d'énergie $E_p = 10$ eV.

a) Calculer l'énergie cinétique de l'électron éjecté.

Energie cinétique = $10 - 8,8 = 1,2 eV$

b) Quelle serait l'énergie cinétique de l'électron éjecté si l'atome avait été préalablement préparé dans son premier état excité ?

Energie cinétique = $10 - (8,8 - 3) = 4,2 eV$

III Le cobalt à l'état solide

Le cobalt cristallise dans le système hexagonal compact (hc) à la température ordinaire. A plus haute température ($T > 690$ K) on observe un changement de phase et le cobalt cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc).

III-1) Indiquer les positions des atomes dans les mailles cristallines sur les schémas ci-joints. Déterminer le nombre d'atomes par maille, ainsi que la coordinence de chaque atome, pour chacun des systèmes.

Maille cfc : atome au sommet de la maille et au centre des faces

Maille hc : atome au sommet et au centre de l'hexagone + 3 atomes dans le plan médian au centre des triangles équilatéraux

Cfc : 4 atomes par maille hc : 6 atomes par mailles

Coordinence d'un système compact : 12

III-2) Par des mesures de radiocristallographie à haute température ($T > 690$ K), on a déterminé la longueur de l'arête de la maille élémentaire cfc: $a = 0,35$ nm. Calculer le rayon atomique (ou rayon métallique) de l'atome de cobalt.

$a\sqrt{2} = 4r$ $r_{Co} = 0,1237 nm$

III-3) Etablir l'expression permettant de déterminer la compacité du réseau et calculer la masse volumique du cobalt.

$C = (\sqrt{2}/6) \pi = 0,74$

$\rho = 9,34 g/cm^3$

III-4) Si l'on baisse la température ($T < 690$ K) le système cristallise dans le système hexagonal compact.

a) Calculer les paramètres de la maille élémentaire.

$a = 2r_{Co} = 0,2474 nm$

$c = 0,4040 nm$

b) La compacité et la masse volumique sont-elles modifiées de manière appréciable ? Justifier votre réponse.

La compacité est exactement la même si l'on s'agit d'un système théoriquement compact, la masse volumique n'est modifiée que si la structure hc n'est bien pas rigoureusement compacte.

III-5) Le rayon atomique (ou rayon métallique) de l'atome de nickel est: $r_{Ni} = 0,125$ nm. Quel type d'alliage peut-on réaliser entre le cobalt et le nickel? Justifier votre réponse.

Puisque $\Delta r/r = 10\%$ la solution ne peut être que de substitution.

III-6) Le rayon atomique du carbone est $r_C \approx 0,08$ nm. Discuter de la possibilité d'insérer des atomes de carbone dans le réseau cristallin du cobalt.

site tétraédrique $r_i/r_C = 0,225$ $r_i = 0,0278 nm$ insertion impossible

site octaédrique $r_i/r_C = 0,414$ $r_i = 0,051 nm$ quelques atomes peuvent s'insérer en agrandissant la maille.

IV L'oxyde de cobalt CoO

L'oxyde de cobalt CoO cristallise dans le même système que le composé ionique NaCl.

IV-1) Représenter schématiquement la maille élémentaire du réseau cristallin. Déterminer la coordinence des ions ainsi que le nombre d'ions de chaque espèce par maille élémentaire. Etablir la relation générale qui relie la longueur de l'arête cubique de la maille aux rayons ioniques des deux espèces.

La coordinence des deux ions est 6

Il y a 4 motifs CoO dans une maille.

$a = 2(r_{Co^{2+}} + r_{O^{2-}})$

IV-2) Les données radiocristallographiques montrent que la longueur de l'arête cubique est :

$a = 0,43$ nm. Sachant que le rayon ionique de l'ion O^{2-} est : $r_{O^{2-}} = 0,14$ nm, en déduire le rayon ionique $r_{Co^{2+}}$ des ions Co^{2+} .

$r_{Co^{2+}} = 0,075 nm$

IV-3) Expliquer pourquoi le rayon ionique $r_{Co^{2+}}$ dans CoO est différent du rayon atomique (ou rayon métallique) r_{Co} mesuré dans le cobalt cristallisé.

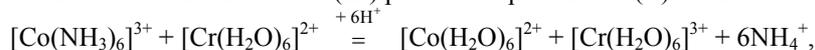
Le rayon du cation est plus petit que le rayon du métal parce qu'il n'y a pas de couches 4s.

IV-4) Calculer la masse volumique de l'oxyde CoO. Comparer à celle du Co cristallisé et commenter la différence observée.

$\rho = 6,4 \text{ g.cm}^{-3}$. La maille est plus grande Z est le même et la masse est un peu plus grande c'est l'agrandissement de la maille qui domine.

V Cinétique de réduction d'un complexe du cobalt

La réaction de réduction de l'hexaammine cobalt (III) par l'hexaaqua chrome (II) en milieu acide :



obéit à une cinétique d'ordre global égal à 2.

(Dans la suite, on considèrera le cas où les deux réactifs ont des concentrations initiales égales).

V-1) Etablir la loi de variation de la concentration des ions $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en fonction du temps.

$$1/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} - 1/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_0^{3+} = kt$$

V-2) La constante de vitesse de cette réaction est $k = 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$. Pour des concentrations initiales des deux réactifs $C_i = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Quel serait le temps de demi-réaction si les concentrations initiales étaient :

$C_i = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$?

$$t_{1/2} = 1/c_0 k \quad t_{1/2} = 10^5 \text{ s}$$

$$c_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad t_{1/2} = 10^6 \text{ s}$$

Données numériques :

- Constante de Planck : $h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$.
- Vitesse de la lumière : $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$.
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Masse atomique du Cobalt : $M_{\text{Co}} \approx 60 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$.
- Masse atomique de l'Oxygène: $M_{\text{O}} \approx 16 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$.
- Charge élémentaire de l'électron: $|q| \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Valeur du coefficient d'écran σ_{ij} exercé par chaque électron i sur l'électron j

		état de l'électron i							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f	5s5p
état de l'électron j	I	1s	0.31	0	0	0	0	0	0
	II	2s 2p	0.85	0.35	0	0	0	0	0
	III	3s 3p	1	0.85	0.35	0	0	0	0
	IV	3d	1	1	1	0.35	0	0	0
	V	4s 4p	1	1	0.85	0.85	0.35	0	0
	VI	4d	1	1	1	1	1	0.35	0
	VII	4f	1	1	1	1	1	1	0.35
	VIII	5s 5p	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85

Valeurs approchées de constantes mathématiques :

- $\sqrt{2} \approx 1,4$;
- $\sqrt{3} \approx 1,7$;
- $(0,125)^3 \approx 0,0020$;
- $(0,35)^3 \approx 0,043$;
- $(0,43)^3 \approx 0,080$;
- $\approx 3,14$.
