

MC 4 : Le cobalt et ses composés

Plan et transition

I- Du cobalt oxydé au cobalt métallique

A) Séparation des ions Co^{2+}

Chimie tout p. 97 : Résine échangeuse d'ions (manip 170)

Phase de manip : **élution et spectres UV-VIS**

Note :

Tr : Une fois le cobalt séparé des autres ions métalliques, on peut l'obtenir sous forme métallique par électrodéposition

B) Raffinage du cobalt par électrodéposition **

Grüber p. 97 : Electrodéposition du cobalt (manip 4)

Phase de manip : **lancement de l'électrolyse + courbe $i = f(E)$**

Note : Faire la solution A en double

Tr : Le cobalt sous forme métallique est utilisé sous forme de superalliage. Pour notre part, nous allons étudier quelques utilisations du cobalt sous sa forme oxydée

II- Les utilisations du cobalt

A) En tant que catalyseur

Artero p. 135 + Fosset p. 334 : oxydation de l'ion tartrate catalysé par Co(II) (manip 258)

Phase de manip : **Lancement de manip + trempe + UV-VIS**

Note : Préparer l'eau de chaux

Tr : Les propriétés optiques des complexes de cobalt permettent d'identifier les espèces en présence dans le milieu temporairement. Néanmoins, les complexes de cobalt sont utilisés également sous la forme de pigment pour leur propriétés optiques

B) En tant que pigment

Grüber p. 232 : Synthèse de complexe de cobalt (manip 49)

Phase de manip : **Filtration + spectre IR**

Discours

Introduction :

- ◆ Métal de transition du **bloc d** de configuration électronique : $[\text{Ar}] 4d^7 3s^2$
DO possible : **0, +2 et +3**
- ◆ **Ferromagnétique** à température ambiante
- ◆ 25 à 29ppm dans la croûte terrestre soit maximum assez pour 75ans de consommation
- ◆ Utilisations :
 - **Batteries** (cathode de la lithium-ion) : **50%**
 - Superalliages : 17%
 - **Pigment** (bleu de cobalt) : **6%**
 - **Catalyseurs** (Fischer-Tropsch) : **5%**
- ◆ Minerais principaux : **smaltite** (CoAs_2), **cobaltite** (CoAsS) avec 0,5 à 2,5% de Co
- ◆ **Production** :
 - **Minerai Cu-Co** : par **lixiviation** $\Rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2$ récupéré
 - **Minerai Ni-Co** : par **pyrométallurgie** ou **hydrométallurgie**
- ◆ Principaux producteurs de cobalt : **RD du Congo** (66 000 tonnes sous forme minerai), **Chine** (78 000 sous forme raffiné)
Total : **123 000 tonnes par an**

Manip 1 :

- Traitement par hydrométallurgie des minerais Ni/Co
- Co minoritaire
- Résine à échange d'anion composé de **polystyrène fonctionnalisé par des ammoniums quaternaires**
- On fait $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ donc reste accroché

Support : Structures des complexes, spectres UV-VIS, rendement

Manip 2 :

- Passage de Co^{2+} à Co
- **Compétition** à la cathode avec la **réduction de H^+** $\Rightarrow$ perte sur le rendement faradique.
Choix de la ddp : **minimiser la réduction de H^+**
- **$E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 \text{ V/ESH}$**
- Ajout d'acide borique pour tamponner le milieu $\Rightarrow$ évite la formation d'oxyde de cobalt
- Sulfate de sodium = électrolyte support

Support : Réactions anode et cathode, E-pH avec oxyde

Manip 3 :

- Formation d'un complexe tartrate de complexe (II) (rose fuschia)
- **Intermédiaire vert $\Rightarrow$ cobalt (III)** assez inerte vis-à-vis de la substitution
- Couleur verte jusqu'à conso totale de H_2O_2 donc **$\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ est surement plus rapide que les autres étapes**

Support : E° sur une échelle, équation de réaction

Manip 4 :

- $K_3[Co(NO_2)_6]$ = **auréoline** ou jaune de cobalt
Prix élevé donc de moins en moins utilisé
- NO_2^- = **ligand + oxydant** => utilisation de 7éq
- **Complexation** => E° diminue ($E^\circ(Co^{3+}/Co^{2+}) = 1,77V$) => oxydation favorable thermodynamiquement
- Gaz roux = NO_2 obtenu par oxydation de NO par O_2
- NO_2^- est **π -attracteur** donc champs fort
- Spectre IR : σ plus faible car liaison affaiblie
Élongation symétrique et antisymétrique => **liaison par N**

Support : Équations de réaction

Conclusion : Diverses utilisations utilisation du cobalt sous forme métallique comme sous forme oxydé. Mais les ressources minières sont limitées, il est donc indispensable de développer le recyclage du Co, principalement celui contenu dans les batteries.

MC 8 : Spectrophotométrie IR, UV-Visible

Plan et transition

III- Modèle spectrophotométrique

C) Utilisation de la loi de Beer-Lambert pour un dosage

Cachau redox p. 395 : Dosage du Dakin (manip 353)

Phase de manip : **Dilution, spectre UV-VIS**

Note :

Tr : Pour un dosage, on caractérise la solution d'où la dépendance avec la concentration. Cependant, lors d'une analyse par spectroscopie infrarouge, on regarde le nombre d'onde de vibration qui est caractéristique de la liaison.

D) Mise en évidence de la loi de Hooke

Grüber p. 141 : Mise en évidence de la loi de Hooke (manip 247)

Phase de manip : **lancement de la pile et tracer de la courbe $i=f(E)$**

Note : A faire avec EtOH et acétone

Tr : Ces deux techniques permettent de caractériser des espèces et notamment d'étudier leur structure

IV- Détermination de structures à l'aide des techniques spectroscopiques

C) Environnement géométrique d'un complexe **

Fosset p. 186 : Synthèse d'un complexe tétraédrique (manip 308)

Phase de manip : **Solution dans l'eau et spectre UV-VIS**

Note :

Tr : Dans cet exemple, on s'intéresse à la géométrie du complexe, en supposant connu le site de coordination. L'étude de ceux-ci peut se faire par spectroscopie IR

D) Mise en évidence de la chimiosélectivité

Grüber p. 247 + JCE 1975 n°52 p. 668 : Réduction sélective du p-nitroacétophénone (manip 40)

Phase de manip : **Extraction, lavage + spectre IR**

Discours

Introduction :

- ◆ **Spectroscopie** = science basée sur l'étude de l'interaction rayonnement et matière
- ◆ **Spectrophotométrie** : rayonnement électromagnétique compris entre 180nm et 1100nm
- ◆ Spectromètre = appareil de mesure
- ◆ Le composé absorbe l'énergie => passage de l'état fondamental à un état excité, on s'intéresse :
 - Soit au **rayonnement absorbé** lors de l'excitation
 - Soit au **rayonnement émis** lors de la désexcitation
- ◆ Méthode d'analyse qualitative et quantitative
- ◆ Pour une absorption : $\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{élec}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}}$
Avec $\Delta E_{\text{élec}} > \Delta E_{\text{vib}} > \Delta E_{\text{rot}}$
- ◆ Absorption dû aux niveaux **électroniques** visible par une excitation UV-VIS
Absorption dû aux niveaux **vibrationnels** visible par une excitation en **infra-rouge**
⇒ Selon le type de rayonnement en excitation, on va pas s'intéresser aux mêmes phénomènes

Manip 1 :

- Source = **lampe à hydrogène** (de 200 à 400nm) et **lampe à tungstène** (> 350nm)
- Monochromateur
- Détecteur = **photomultiplicateur** => signal électrique prop à la quantité de photon reçue
- $A = \log(I_0 / I)$
- MnO_4^- : d^0
Transition par **transfert de charge métal-ligand**
- **Couplage vibronique** => plusieurs raies distinguables
- **Dakin** = antiseptique

Support : Loi de Beer-Lambert

Manip 2 :

- Source = **corps noir**
- Échantillon déposé sur un cristal (d'indice n_2 grand)
- **Réflexion à l'interface cristal/échantillon** => onde réfléchie et onde évanescente absorbée pendant l'**excitation des modes normaux de vibration de la molécule**
- On mesure I_R / I_0
- Molécule visible si **moment dipolaire non nul**
- Modes normaux : **élongation et déformation**
- Modélisation donnant la loi de Hooke : liaison = **oscillateur harmonique de raideur k**

Support : Loi de Hooke, structure des espèces analysées

Manip 3 :

- Co(II) : d^7
- Complexe **octaédrique** : **transition interdite** de symétrie => faible ϵ
- Complexe **tétraédrique** : **transition autorisée** de symétrie => fort ϵ
Élargissement possible de la bande : **couplage vibronique**
- $\Delta_T = 4/9 \Delta_O$

Support : Structure du bloc d pour octa et tétra

Manip 4 :

- Deux fonctions potentiellement réduites : carbonyle et nitro
- **NaBH₄** réduit sélectivement la **cétone**
- **SnCl₂** réduit sélectivement le **nitro**
- Recristallisation avec filtration à chaud car **impuretés insolubles à chaud**
- C'est plutôt **SnCl₂ qui réagit**
- Attention SnCl₄ est toxique
- $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$
- IR pour distinguer les 2 fonctions :
Cétone à 1700 cm⁻¹
Nitro : deux bandes à 1510 et 1350 cm⁻¹

Support : Réaction et équivalents

Conclusion :

On a vu 2 types de spectrophotométrie :

- La spectrophotométrie **IR** : étude des vibrations pour **l'analyse des liaisons chimiques** d'un composé
- La spectrophotométrie **UV** : étude des transitions électroniques pour **l'analyse quantitative d'une solution** et la mise en évidence d'espèce en solution

Ouverture : On peut aussi étudier **l'émission d'une molécule** par désexcitation qui donne des information sur la **photoluminescence**.

On peut aussi citer d'autres méthodes spectroscopiques tel que la **RMN**, technique utilisé en complément de l'IR en chimie