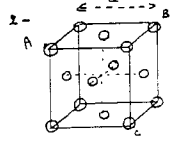
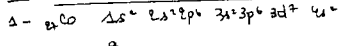
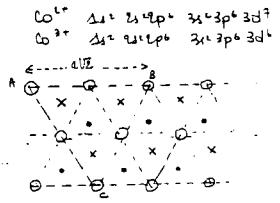


partie A : le cobalt **COMPLÉ**

I - L'élément et le corps simple



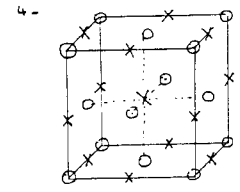
plans parallèles à ABC
O plan 1
X plan 2
• plan 3
succession 4, 1, 3, 1, 1, 3, ...



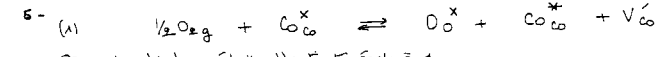
3- compacité dans une maille il ya $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes
 $2r = a\sqrt{2}/2 \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$
compacité $C = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi (\frac{a\sqrt{2}}{4})^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$

masse volumique $\rho = \frac{4 \cdot M_{Co}/N_A}{a^3}$ $N_A =$ constante d'Avogadro
 $\rho = 4 \cdot \frac{59 \cdot 10^{-3}}{a^3} / N_A$ $a = \left(\frac{4 \cdot \frac{59 \cdot 10^{-3}}{N_A}}{\rho} \right)^{1/3}$ ρ en $kg \cdot m^{-3}$

II - Oxyde de cobalt II - composé non stoechiométrique

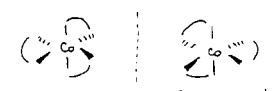
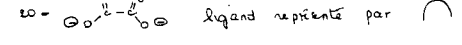


4- $O:O$ $5- \sqrt{2} + 0.1$ $\sqrt{5} - 0.15$ $r+/r-$
coordonnée du cation 4 6 8
iii $r+/r- = \frac{79}{125} \approx 0,63$
la coordonnée du cation est 5



7- Écart standard = écart d'activité égale à 1
activité = fraction molaire
écart standard = solvant (ou liquide ou solide) pur.
8- gaz parfait i $P_i = P_i^o(T) + RT \ln(P_i/P_i^o)$ $P_i =$ pression partielle
9- Équilibre: affinité chimique $A = 0$ $A = -\Delta_r G$
 $0 = \mu_{O_2} + \mu_{Co^x_{Co}} - \mu_{O^x} - \mu_{Co^*_{Co}} - \mu_{V^o_{Co}}$
 $0 = \Delta_r G^o + RT \ln X_{Co^x} + RT \ln X_{V^o} - \frac{1}{2} RT \ln(P_{O_2}/P_i^o)$
 $\Delta_r G^o = -RT \ln K_2$ $X_{O^x} = X_{Co^*_{Co}} = 1$

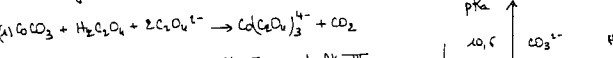
29 - trioxalato cobaltate III



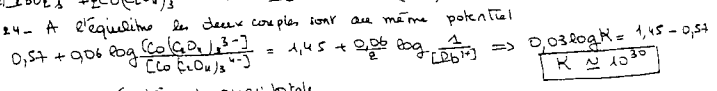
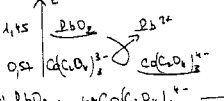
21- principe de séparation de deux énantiomères E_+ et E_- d'un mélange racémique: on fait réagir le mélange sur une réaction asymétrique R_+ on obtient des diastéréoisomères E_+R_+ et E_-R_+ séparables car n'ayant pas les mêmes propriétés physiques

2- préparation et analyse d'un complexe du cobalt

Mode opératoire de synthèse



23- PbO_2 oxyde de cobalt II en cobalt III

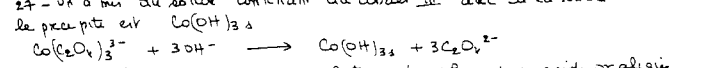


la réaction est quasi totale
25- On met le proportion stoechiométriques pour la réaction (1) et les proportions stoechiométriques pour la réaction (2)

Analyse du solide

26- A pH fixé quand $E \uparrow$ le degré d'oxydation \uparrow
en milieu basique Co^{IV} se transforme en $Co(OH)_2$ et Co^{3+} se transforme en $Co(OH)_3$

② = Co_3 ③ = Co^{2+} ④ = $Co(OH)_2$ ⑤ = Co^{3+} ⑥ = $Co(OH)_3$
les domaines correspondant à des solides sont des domaines d'existence et les domaines ② et ④ correspondant à des ions sont des domaines de prédominance - les ions existent toujours - les solides n'existent pas toujours



28- En milieu acide les ions oxalates se transforment en acide oxalique $H_2C_2O_4$

Equilibre: $K_2^o = \frac{X_{Co^x} \cdot X_{V^o}}{(P_{O_2}/P_i^o)^{1/2}}$

10- On a autant de Co^x_{Co} que de V^o_{Co} $X_{Co^x} = X_{V^o} = X$

$K_1^o = \frac{X^2}{(P_{O_2}/P_i^o)^{1/2}}$

11- La non stoechiométrie entraîne la présence de Co^{3+} dans le cristal. Cette espèce peut être considérée comme une "impureté" à défaut d'électron \Rightarrow semi-conducteur type p

12- Cristal stoechiométrique CoO

$MNS = m M_{CoO}$
si $P_{O_2} \neq 0$ alors il y a des atomes O supplémentaires, de lacunes et des Co^{3+}
 $MNS = m M_{CoO} + n' M_O$ $n' =$ nombre de O supplémentaires
 $X = X_{Co^x_{Co}} = X_{V^o_{Co}} = \frac{m'}{m}$ car $\frac{1}{2} O_2 + Co^x_{Co} \rightarrow O^x + Co^*_{Co} + V^o_{Co}$
 $MNS = m M_{CoO} + n' M_O = m_S + m_S \frac{M_O}{M_{CoO}} \cdot X$

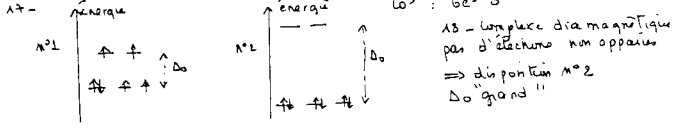
13- $X = \sqrt{K_1^o (P_{O_2}/P_i^o)^{1/2}}$
 $MNS = m_S + m_S \frac{M_O}{M_{CoO}} \cdot \sqrt{K_1^o (P_{O_2}/P_i^o)^{1/2}}$ on a bien MNS qui est une fonction affine de $(P_{O_2}/P_i^o)^{1/4}$

14- La pente de la droite est proportionnelle à $\sqrt{K_1^o}$ pour un échantillon donné
Loi de Van't Hoff $\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$ $\ln \frac{K_2^o(T_2)}{K_1^o(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^o}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
 $= 2 \ln \frac{P_{O_2}^{1/4}(T_2)}{P_{O_2}^{1/4}(T_1)}$

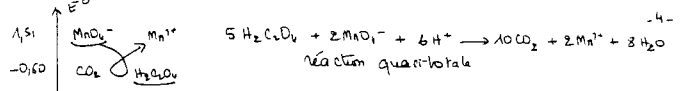
15- $Co_{1-p}O$
 $1-p$ note Co^x
 $1-2p$ Co^{3+} normaux notes Co^x_{Co}
 p Co^{3+} notes Co^*_{Co}
 p lacunes notes V^o_{Co}

III Complexes du cobalt III

a - structure d'ions complexes
16- La liaison ion métallique - ligand négatif et électrostatique
On regarde s'il y a 6 ligands négatifs en disposition octaédrique au de l'échelon externes (3d) du cation central
le niveau 3d est destabilisé (par rapport au niveau 3d de l'ion isolé) et dédouble de Δ_o
 Δ_o dépend du cation central et du ligand

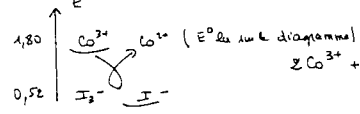


17- tétraédrique Co^{3+} : e^- d
18- complexe diamagnétique par d'échelon non occupés \Rightarrow disposition $n=2$ Δ_o grand



29- le nombre d'oxalate est 2,5 fois le nombre de moles de permanganate mis pour le dosage - On a donc 25 mL de S et on a préparé 100 mL de S à partir de l'échantillon pesé, on a donc donc le quart des oxalates présents dans l'échantillon
 $M_{oxalate} = 4 \cdot 2,5 \cdot C_T \cdot V_8 = 10 C_T \cdot V_8$ (V_8 en L)

30- le solide est $Co(OH)_3$ on le met en milieu acide fort donc le cobalt est sous forme Co^{3+} - On a ajouté I^- - I^- se transforme en I_3^-
 I_2^- - en présence de I^- on a $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$ (marron)



31- On a mis un excès d'ions I^- pour transformer tous les Co^{3+} en Co^{2+} pour vérifier ce fait: lorsqu'on a terminé le dosage de I_3^- formé, si on ajoute un peu de I^- il ne doit rien se passer (car il n'y a plus de Co^{3+} ... donc pas de I_3^- ...)

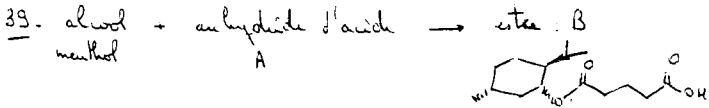
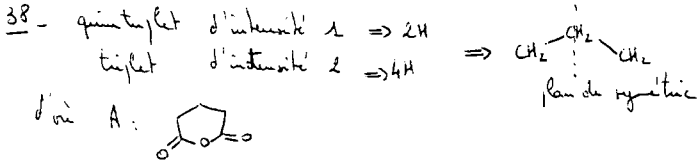
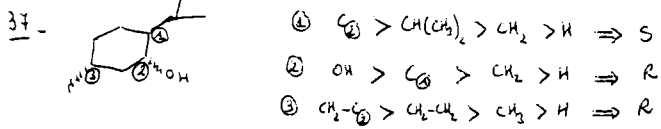
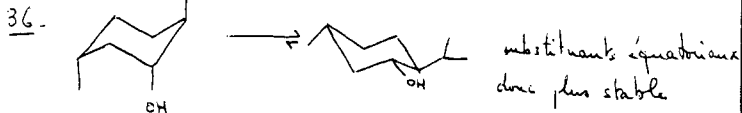
32- I_3^- coloré en marron (jaune si est dilué)
dosage de I_3^- $I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$
jaune incolore incolore incolore
le virage du jaune à l'incolore est difficile à voir - l'emploi d'amidon donne une coloration bleue avec I_3^- le virage du bleu à l'incolore est plus visible

33- $2Co^{3+}$ donne $1 I_3^-$ soit par 2 thionosulfate
nombre de $Co =$ nombre de thionosulfate
 $M_{Co} = C_T \cdot V_8$ V_8 en L

34- cela ne change rien car dans Co_2O_3 on a le cobalt sous forme de Co^{3+} comme dans $Co(OH)_3$

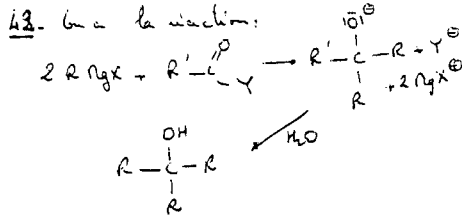
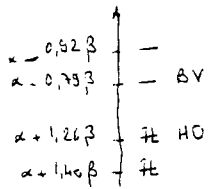
35- dans l'échantillon $M_{oxalate} = 10 \cdot 0,02 \cdot 29,3 \cdot 10^{-3} \approx 6 \cdot 10^{-3}$ mol
 $M_{Co} = 0,05 \cdot 40,2 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol
on a donc bien 3 oxalate pour 1 Co dans l'échantillon donc le complexe $Co(C_2O_4)_3^{3-}$
L'anion se précipite avec un cation vraisemblablement K^+ apporté avec l'oxalate précipité $K_3Co(C_2O_4)_3$

Partie B



40. Utilisation d'un réactif chlorant: $SOCl_2$, PCl_5 , ou PCl_3

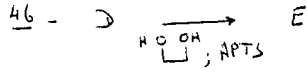
41. On obtient le diagramme d'OM complet:



43. le nucléophile réagit par sa HO sur la BV de l'électrophile (sit α -O,79 β) donc sur la fonction chlorure d'aryle

44. après addition/élimination de l'organo-stannane, on obtient une α -énone dont la BV est encore + basse donc un $\Delta E_{\sigma\pi}$ plus faible donc favorable (de succit en 1-4 d'après la règle *pross-pross*)
 Ce qui est à priori incompatible avec le résultat
 En fait le chlorure est beaucoup plus réactif (Cl bon groupé)

45. on forme un acétal (protection de la cétone)



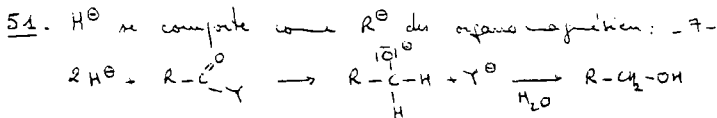
47. bain de carboglace / acide

48. LDA: amidure: base forte

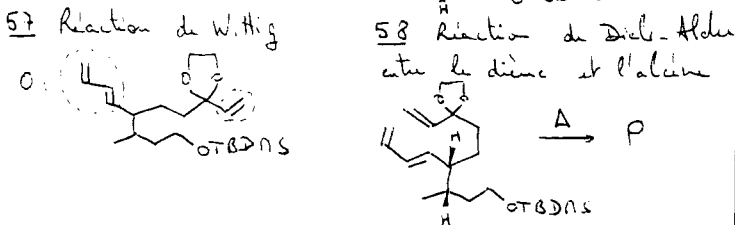
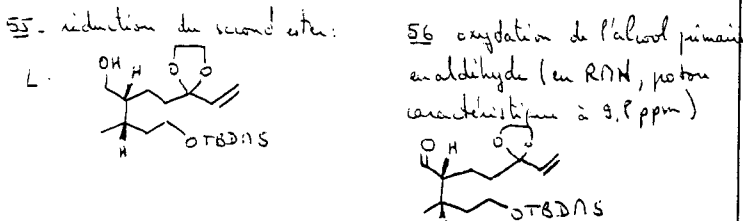
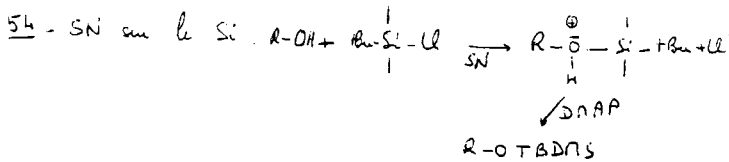
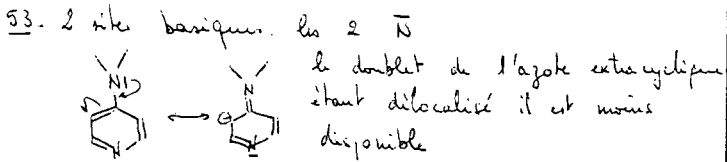
THF: pas de H mobile, un peu polaire (solvate le cation)

49. H en α de C=O: acidité modérée due à la délocalisation de la charge:
 $\begin{matrix} O^- \\ | \\ C \\ | \\ H \end{matrix} \leftrightarrow \begin{matrix} O \\ || \\ C \\ | \\ H \end{matrix}$

50. il faut $\Delta E_{\pi/\sigma}$ la + faible \Rightarrow HO de l'isolate/BV de les coefficients les + *pross* donnent la meilleure interaction
 \Rightarrow addition 1-4 sur G (similaire aux α -énone)



52. $AlLiH_4$: non sélectif: il existe 2 fonctions ester (la moins encombrée réagissant en 1 $^{\circ}$)

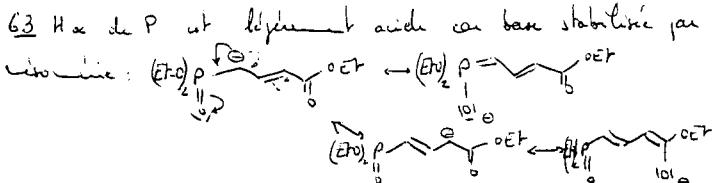
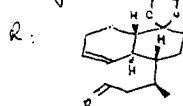


59. Constatation?! 2 produits possibles (les H anti)

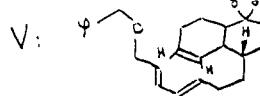
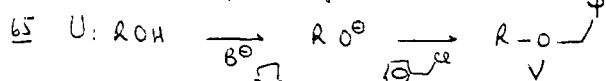
60. le menthol est un auxiliaire chiral; il a permis d'élucider $F+G \rightarrow H$ de voir les C* adjacents

61. le TBDNS a servi de protection de l'alcool (non compatible avec le milieu très basique de l'ylène)

62. oxydation de l'alcool primaire en aldéhyde



64. Réaction de type Wittig (Hauer)



66. On obtient à nouveau une réaction de Diels-Alder Stérischimie: l'alcène est Z \Rightarrow les 2H sont du même côté