21EMES OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE
MARS 2005

La chimie, une science au service de l'habitat

EPREUVE PRATIQUE

MODE OPERATOIRE

****

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Le document comporte **8** feuilles

Large Three-legged Nabeshima Platter depicting a Snowball Fight (in Underglaze Cobalt Blue).
Japan, Genroku Period, (1688-1703)

Piet Stockmans,
'100 Vases' exhibition Sotheby's (London, UK), 1998.

Élaboration et étude d'un pigment

INTRODUCTION

Terre, céramique et émail font partie de notre habitat. Des cultures ont depuis longtemps fortement incorporé la céramique à l'architecture et l'urbanisme : les azulejos portugais ou les zelliges dans l'art musulman par exemple. Matériau millénaire, la céramique est un matériau moderne - les "tuiles" de la navette spatiale - qui participe au décor de la vie quotidienne et s'exprime par la couleur et les pigments.

Le cobalt ne fut découvert qu'en 1735 par G. Brandt, mais un minerai portant le même nom et dont il fut extrait, était connu depuis fort longtemps. Le nom de *cobalt* dérive de l'allemand *Kobold* (lutin**)**. Dans les légendes des mineurs, ce terme désignait, des gnomes et autres esprits malins s'en venant la nuit saboter le travail des mineurs en corrompant le bon minerai. À cela, deux explications possibles : la première consiste à considérer que le cobalt n'était, à l'époque, perçu qu'en tant qu'impureté. La seconde tient compte du fait que les minerais de cobalt sont généralement riches en nickel, mais aussi en soufre et en arsenic qui rendent les métaux cassant et sont responsables d'émanations toxiques.

Les pigments bleus à base de cobalt sont utilisés depuis très longtemps en décoration, notamment pour les émaux ou les glaçures déposés sur céramique ou porcelaine. Sur la page de garde figure ainsi la reproduction d'un motif apposé sur un vase japonais du 18ème siècle, ainsi qu'une photo de vases modernes. Des objets décorés à l'aide de pigments de cobalt datant du 12ème siècle ont été retrouvés en Allemagne.

L'utilisation des pigments de cobalt pourrait être mise en cause compte tenu de la toxicité potentielle (pour les potiers) des substances chimiques utilisées.

PRINCIPE DE LA MANIPULATION

À partir d'un sel de cobalt(II) dissous en solution aqueuse, un composé solide de cobalt(II) **A** est préparé.

Afin de l'analyser, deux méthodes sont proposées :

- étude de la perte de masse d'un échantillon de solide **A** par calcination à l'air avec formation d'un solide **B**,
- dosage complexométrique du cobalt dans un échantillon de solide **A**.

L'objectif des questions est de proposer une formule de composition pour le solide **A** obtenu.

Enfin, un émail est préparé à l'aide de ce solide, avec lequel chaque candidat repartira.

REMARQUE : en plus d'être utilisé comme pigment, le composé de cobalt(II) ainsi préparé est un des produits intermédiaires dans l'élaboration du cobalt à partir des minerais comme la sphaerocobalite. Après mise en solution du minerai, les ions cobalt sont séparés des ions nickel par précipitation sélective avec de l'hydroxyde de calcium et il se forme le solide **A**, les ions nickel restant en solution.

Le groupe Manipulation des Olympiades Nationales tient à remercier chaleureusement la société Ferro pour la fourniture de la « poudre d'émail » et des plaques métalliques support de l'émail et pour toutes les informations qu'elle a bien voulu nous transmettre.

DONNEES UTILES

NOTE : la notation de Guggenheim *grandeur* / unité désigne la valeur numérique de la grandeur dans l'unité correspondante. Ainsi, $M / \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ désigne la valeur de la masse molaire M exprimée en $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

	Formule brute	Masse molaire $M / \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$
hydrogénocarbonate de sodium	$NaHCO_3$	84,0
chlorure de cobalt(II)	$CoCl_2, 6\,H_2O$	238
cobalt	Co	58,9
hydroxyde de cobalt(II)	$Co(OH)_2$	92,9
carbonate de cobalt(II)	$CoCO_3$	119
tétraoxyde de tricobalt (solide **B**)	Co_3O_4	241

DONNEES RELATIVES A LA SOLUBILITE DES COMPOSES UTILISES

	dans l'eau ($\theta \approx 85$ °C)	dans l'eau ($\theta \approx 25$ °C)	dans l'acétone ($\theta \approx 25$ °C)
chlorure de cobalt	soluble	soluble	pratiquement insoluble
hydrogénocarbonate de sodium	soluble	soluble	pratiquement insoluble
solide **A**	légèrement soluble	pratiquement insoluble	pratiquement insoluble
eau			miscible en toutes proportions

Notes importantes :

- ***Les candidats sont totalement responsables de la gestion du temps, de l'organisation de leur travail et de l'utilisation des données fournies.***
- ***Tout manquement aux règles de sécurité sera sanctionné.***

DONNEES RELATIVES AUX RISQUES ET A LA SECURITE

Chlorure de cobalt	R22 : nocif par ingestion R42/43 : peut provoquer une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau R49 : peut provoquer un cancer par inhalation R50/53 : très toxique pour les organismes aquatiques
solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium	S24/25 : : éviter le contact avec la peau et les yeux
solide **A**	R20/21/22 : nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion R36/38 : irritant pour les yeux et la peau S22 : ne pas respirer les poussières
solide **B**	R22 : nocif par ingestion R43 : peut provoquer une sensibilisation par contact avec la peau S22 : ne pas respirer les poussières
solution aqueuse d'EDTA	S26 : en cas de contact avec les yeux, laver abondamment à l'eau
solution tampon (solution aqueuse d'acide acétique et d'acétate de sodium)	S26 : en cas de contact avec les yeux, laver abondamment à l'eau
acétone	R11 : facilement inflammable R36 : irritant pour les yeux R66 : entraîne une sécheresse de la peau par contact prolongé R67 : les vapeurs peuvent provoquer des vertiges et des troubles de la conscience S9/16/26 : conserver dans un endroit bien ventilé, à l'écart de toute flamme ; en cas de contact avec les yeux, laver abondamment à l'eau
« poudre d'émail »	non toxique en usage normal

Le port des lunettes de sécurité est obligatoire pendant toute l'épreuve.

Ne jeter aucun produit organique à l'évier. Recueillir les produits (liquides) et solvants dans les bidons de récupération prévus à cet effet.

Les produits solides obtenus seront laissés dans les boîtes de Pétri.

MODE OPERATOIRE

PARTIE 1 – *Préparation d'un composé de cobalt(II) noté* A

La préparation de ce composé nécessite l'ajout d'une solution aqueuse de chlorure de cobalt(II) – contenue dans une ampoule de coulée – à une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium, contenue dans un erlenmeyer, lui-même placé dans un bain-marie d'eau à l'ébullition.

1. Prévoir le montage en conséquence.

2. Préparer un bain-marie d'eau à l'ébullition (cristallisoir en verre ou capsule en inox) à l'aide d'eau chaude. Utiliser un agitateur magnétique chauffant et un support élévateur.

3. Dans un erlenmeyer de 250 mL (éventuellement 500 mL), introduire le barreau aimanté de grande taille, puis un volume $V_1 = 55\ \text{mL}$ d'une solution (fournie) d'hydrogénocarbonate de sodium de concentration molaire $c_1 = 1,0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. Placer l'erlenmeyer dans le bain-marie et commencer à agiter.

5. Dans un erlenmeyer de 100 mL, à l'aide d'un volume d'environ $40\ \text{mL}$ d'eau distillée, transvaser quantitativement une masse $m_2 = 6,00\ \text{g}$ de chlorure de cobalt(II) hexahydraté (quantité pré-pesée). S'assurer de la dissolution complète du solide.

6. Transvaser quantitativement la solution obtenue, à l'aide d'un volume d'environ $20\ \text{mL}$ d'eau distillée, dans une ampoule de coulée.

7. Sous agitation vigoureuse, ajouter goutte à goutte la solution de chlorure de cobalt dans l'erlenmeyer. La durée d'addition doit être d'environ **20 minutes**.

8. Observer l'évolution du contenu de l'erlenmeyer et consigner les observations à l'emplacement prévu dans les feuilles réponses.

9. Une fois l'addition achevée, laisser la transformation se dérouler pendant encore **10 minutes**.

10. Cette durée écoulée, remplacer le bain-marie chaud par un bain-marie contenant de l'eau et de la glace. En maintenant l'agitation, laisser refroidir au moins **15 minutes**. Veiller à ce qu'il reste toujours de la glace dans le bain-marie.

11. Sous pression réduite, collecter le solide obtenu, noté **A**, dans un büchner.

12. Avec le plus grand soin, transférer le solide **A** dans un becher de 250 mL. En la tenant avec une paire de pinces, rincer la rondelle de papier filtre d'un jet de pissette d'eau déminéralisée, en recueillant les eaux de rinçage dans le becher. Ajouter environ 75 mL d'eau déminéralisée, bien agiter.

13. Sous pression réduite, collecter à nouveau le solide **A** dans le büchner. Laisser sous pression réduite pendant 3 minutes pour éliminer le maximum d'eau.

14. « Casser le vide » puis vider le contenu de la fiole dans le bidon de récupération adéquat.

15. Laver le solide **A** dans le büchner avec environ 20 mL d'acétone (propanone). Répéter cette opération une fois.

16. Fragmenter le solide **A** à l'aide d'une spatule et laisser sous pression réduite pendant **5 minutes**.

17. Peser une demi-boîte de Pétri préalablement étiquetée par le numéro du poste de travail. Faire vérifier par un membre du Jury et noter la masse m_3 correspondante sur la feuille de résultats.

18. Transférer le solide **A** dans cette demi-boîte et mesurer la masse m_4 de l'ensemble {demi-boîte de Pétri et solide **A**}. Faire vérifier la valeur par le membre du Jury et noter sa valeur sur la feuille de résultats.

19. Placer la demi-boîte de Pétri à l'étuve (dont la température a été réglée à 95 °C) pendant **15 minutes**.

20. Cette durée écoulée, sortir la demi-boîte de l'étuve, la recouvrir de son couvercle pour éviter une prise d'humidité et laisser refroidir pendant 5 minutes environ. Enlever le couvercle, mesurer la masse m_5 de l'ensemble {demi-boîte de Pétri et solide **A**}. Faire vérifier par le membre du Jury et reporter la valeur sur la feuille de résultats. Replacer le couvercle de la demi-boîte.

PARTIE 2 – *Calcination du composé A : obtention du solide B*

21. Préchauffer le bec électrique en réglant la puissance sur la position 6 (pour obtenir une température d'environ 350 °C).

22. Peser un petit cristallisoir en Pyrex®. Faire vérifier par le membre du Jury et noter la valeur de la masse m_6 correspondante sur la feuille de résultats. **Utiliser une balance au moins « au mg »**.

23. Dans ce cristallisoir, peser une masse de solide voisine de 500 mg, exactement connue. Noter la valeur m_7 de l'ensemble {cristallisoir et solide **A**}. Faire vérifier par le membre du Jury et noter la valeur correspondante sur la feuille de résultats.

24. Placer avec précaution le cristallisoir au centre du bec électrique. Laisser calciner pendant **20 à 25 minutes**.

25. Cette durée écoulée, couper le chauffage et laisser refroidir.

ATTENTION ! Passer immédiatement à la réalisation du dosage (point **28**). Lorsque le dosage sera achevé, revenir au point **26**.

26. Vérifier que le bec n'est plus trop chaud. À l'aide de la pince métallique, retirer avec précaution le cristallisoir du bec électrique.

27. Mesurer la masse m_8 de l'ensemble {cristallisoir + solide calciné **B**}. Faire vérifier par le membre du Jury et noter la valeur correspondante sur la feuille de résultats.

PARTIE 3 – *Dosage complexométrique de l'élément cobalt dans le composé A*

Une solution notée S_A du solide **A** est préparée par dissolution d'un échantillon de ce solide. La quantité de cobalt(II) présente dans une prise d'essai de cette solution est dosée par complexométrie à l'aide d'une solution titrée d'EDTA, agent de complexation des ions métalliques. La fin du titrage est détectée par le changement de couleur de la solution, en présence d'un indicateur coloré, l'orangé de xylénol.

28. Remplir la burette préalablement rincée avec la solution titrée d'EDTA, de concentration molaire c_Y voisine de $0,05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dont la valeur exacte sera donnée en cours de séance.

29. Dans un becher, introduire une masse m_9 de solide **A** comprise entre 400 et 500 mg, exactement connue. Faire vérifier par le membre du Jury et noter la valeur correspondante sur la feuille de résultats.

30. Ajouter dans le becher un volume d'environ $10\,\text{mL}$ de solution aqueuse d'acide nitrique, de concentration molaire $c \approx 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Agiter manuellement, observer et noter les observations à l'emplacement prévu sur les feuilles réponses.

31. Quand il semble ne plus rien se passer dans le becher, transvaser quantitativement le contenu du becher dans une fiole jaugée de 100 mL. Ajuster à 100 mL avec de l'eau distillée. La solution obtenue est appelée S_A.

32. Dans un becher, introduire successivement :

- le petit barreau aimanté ;
- une prise d'essai de volume $V_A = 20,00\,\text{mL}$ de la solution S_A ;
- un volume d'environ $30\,\text{mL}$ de solution tampon (de pH voisin de 4,7) fournie ;
- un volume d'eau distillée d'environ 50 mL ;
- 5 gouttes d'une solution d'orangé de xylénol.

33. Dans le but d'estimer l'ordre de grandeur du volume de fin de titrage et de disposer d'un témoin de couleur, effectuer un premier titrage rapide en versant la solution titrante, millilitre par millilitre, dans le becher jusqu'au virage du violet au jaune franc. Conserver le contenu du becher comme témoin de couleur.

34. Noter la valeur V_{e1} du volume versé. Faire vérifier par le membre du Jury et noter la valeur à l'emplacement prévu sur la feuille de résultats.

35. Effectuer le titrage de la solution S_A en réalisant deux essais concordants dans les conditions du point **32**. Noter les valeurs V_{e2} et V_{e3} du volume versé de solution titrante, correspondant au virage du violet au jaune franc. Faire vérifier par le membre du Jury et noter les valeurs à l'emplacement prévu sur la feuille de résultats.

36. Ne pas oublier de revenir au point **26**.

PARTIE D – *Obtention d'un émail*

Un émail est réalisé sur un support métallique fourni, par cuisson sur un bec électrique, selon le protocole ci-après.

37. Dans la capsule en Pyrex®, introduire environ 40 mg du solide **A** obtenu au point **17**. Ajouter une masse voisine de 4 g de « poudre d'émail blanc » puis, à l'aide d'un petit agitateur en plastique, mélanger intimement les deux solides de façon à obtenir un mélange le plus homogène possible.

38. Ajouter, à l'aide d'une pipette jetable, un volume d'eau distillée d'environ 2 mL. Mélanger à l'aide de l'agitateur de façon à obtenir une pâte la plus homogène possible.

39. Avec une spatule, étaler une partie de la pâte au centre de la plaque métallique, de façon à obtenir une couche très mince. Toute liberté artistique est laissée quant au motif…

40. Poser la plaque métallique au centre du bec électrique à l'arrêt. Régler l'appareil en position 3 pour évaporer l'eau (pendant environ 1 minute), puis augmenter progressivement la puissance de chauffage jusqu'à la position maximale. Maintenir le chauffage pendant environ 20 à 25 minutes jusqu'à fusion partielle du mélange.

41. Cette durée écoulée, couper le chauffage et laisser refroidir la plaque sur le bec. La retirer du bec à l'aide de la pince métallique et la poser sur la paillasse.

FIN DU DOCUMENT

****