

Exercice VI-4 :

Stabilité des ions cobalt en milieu aqueux

- 1- On étudie une solution aqueuse de nitrate de cobalt (III) en milieu acide afin de s'affranchir de toute formation d'oxyde ou d'hydroxyde de cobalt.
 - a- Calculer le potentiel rédox du couple O_2 / H_2O pour une activité en ion H_3O^+ égale à 1 et pour une pression en dioxygène égale à $2 \cdot 10^4$ Pa.
 - b- En déduire qu'une solution aqueuse de nitrate de cobalt (III), laissée au contact de l'air, n'est pas stable en milieu acide.
 - c- Ecrire l'équation-bilan de la réaction thermodynamiquement possible. Calculer la constante d'équilibre.
 - d- Tracer un diagramme de prédominance des ions cobalt (II), (III), du dioxygène et de l'eau.

- 2- Calculer le potentiel standard du couple du couple $[Co(NH_3)_6]^{3+} / [Co(NH_3)_6]^{2+}$.

- 3- Calculer le potentiel rédox du couple O_2 / H_2O à $pH = 9,5$ et pour une pression en dioxygène égale à $2 \cdot 10^4$ Pa.
 Justifier le fait que, lors du dosage d'une solution d'ion cobalt (II) par oxydation en ion cobalt (III), on réalise celui-ci en milieu ammoniacal. On pourra éventuellement tracer un diagramme de prédominance des $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, du dioxygène et de l'eau.

- 4- Pour obtenir une solution à tampon de $pH = 9,5$, on dispose d'un litre de solution d'ammoniac à $1,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et de chlorure d'ammonium. En négligeant toute variation de volume de solution, quelle masse de chlorure d'ammonium faut-il ajouter à la solution d'ammoniac pour obtenir un litre de solution tampon à $pH = 9,5$? Quelles sont les propriétés de la solution obtenue ?

- 5- Dans 100 mL de la solution tampon précédente, on introduit 0,01 mol de nitrate de cobalt (II).
 - Sous quelle forme se trouve le cobalt (II) dans la solution ?
 - Sous quelle forme se trouve le cobalt (III) après oxydation de la solution précédente ?

Justifier la réponse sans calcul.

6- Dosage d'une solution de cobalt (II)

Une solution S a une composition voisine de la solution précédente. On prélève un volume $v^\circ = 10,0$ mL de la solution S et on dose par une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium $K_3Fe(CN)_6$, composé totalement soluble, de concentration $c_e = 0,100$ mol.L⁻¹. Le dosage, suivi par potentiométrie, est effectué en présence d'un courant de diazote afin d'éviter toute réaction d'oxydation par le dioxygène de l'air.

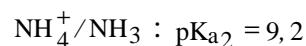
- a-** Sachant que les ions du fer restent complexés par les ions cyanure, écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage et calculer sa constante thermodynamique. Conclure.
- b-** Quelles sont les électrodes utilisées pour un tel dosage ? Préciser leur rôle (la description détaillée des électrodes n'est pas demandée).
- c-** Un saut de potentiel est observé pour un volume versé de solution d'ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ égal à $v_e = 9,2$ mL. Déterminer la concentration c_0 en ions cobalt (II) de la solution S.
- d-** Déterminer les valeurs du potentiel de la solution quand on a versé des volumes d'hexacyanoferrate (III) de potassium égaux à :

$$v_1 = 3,0 \text{ mL} ; v_e = 9,2 \text{ mL} ;$$

$$v_2 = 14,0 \text{ mL}.$$

Données :

- **Propriétés acido-basiques :**



- **Masse molaire en g.mol⁻¹ :**

$$M_H = 1 ; M_N = 14 ; M_{Cl_H} = 35,5 ;$$

- **Propriétés rédox :**

Couples	$Co_{aq}^{3+} / Co_{aq}^{2+}$	$HBrO_3 / Br_2$	O_2 / H_2O	Br_2 / Br^-	I_3^- / I^-	$[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$	H_2O / H_2
E° à pH=0	1,80	1,50	1,23	1,09	0,54	0,45	0,00

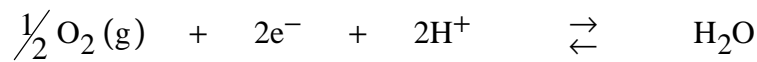
$$\frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \text{ et pression standard } P^\circ = 10^5 \text{ Pa}.$$

- **Constantes de complexation :**

$$\beta_6 [Co(NH_3)_6]^{2+} = 10^{4,4} ; \beta_6 [Co(NH_3)_6]^{3+} = 10^{35,1}$$

Correction :

- 1a-** Le potentiel rédox du couple O_2 / H_2O pour une activité en ion H_3O^+ égale à 1 et pour une pression en dioxygène égale à $2 \cdot 10^4$ Pa se déterminer à partir de l'équilibre électrochimique du couple d'oxydoréduction :

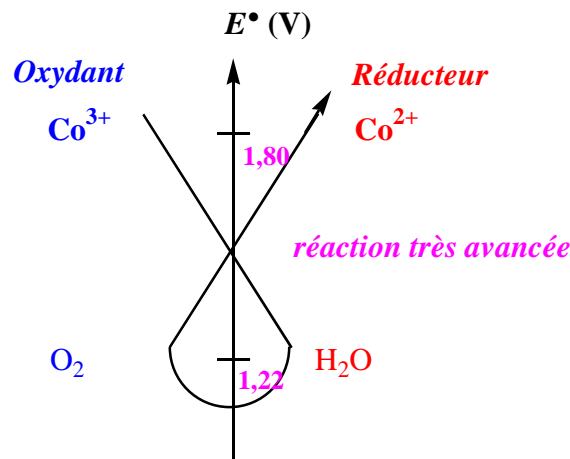


de potentiel d'oxydoréduction :

$$E_{O_2 (g) / H_2O} = E^\circ_{O_2 (g) / H_2O} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{[H^+]}{c^\circ} \right)^2}{1}$$

$$\text{soit } E_{O_2 (g) / H_2O} = 1,23 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{\left(\frac{2 \cdot 10^4}{10^5} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{1}{1^\circ} \right)^2}{1} = 1,22 \text{ V}$$

- b-** Une solution aqueuse de nitrate de cobalt (III), laissée au contact de l'air, n'est pas stable en milieu acide d'après la règle du γ :



- c-** Il y a donc oxydation thermodynamique de l'eau par le cobalt (III) en milieu acide, selon l'équation-bilan :



de constante d'équilibre

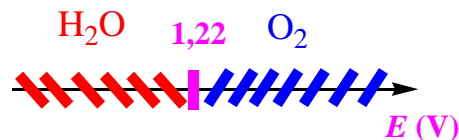
$$\log K^\circ(T) = \frac{E^\circ_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} - E^\circ_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}}{0,06} \times 2 = \frac{1,80 - 1,22}{0,03} = 19,33$$

$$\text{soit } K^\circ(T) = 2,2 \cdot 10^{19}$$

Remarque : la cinétique d'oxydation de l'eau est souvent lente, voire très lente, la solution de cobalt (III) est alors métastable !

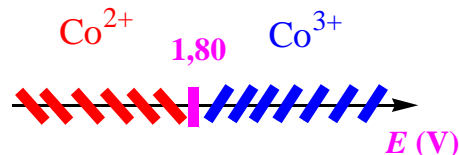
d- Les diagrammes de prédominance des ions cobalt (II), (III), du dioxygène et de l'eau s'établissent à partir des potentiels de frontière :

$$E^{\text{frontière}}_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{(1)^2 \times (0,2)^{1/2}}{1} = 1,22 \text{ V}$$



$$E^{\text{frontière}}_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,80 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{Co}^{3+}]^{\text{frontière}}}{[\text{Co}^{2+}]^{\text{frontière}}} = 1,80 \text{ V}$$

$$\text{car } [\text{Co}^{3+}]^{\text{frontière}} = [\text{Co}^{2+}]^{\text{frontière}}$$



On constat bien que les diagrammes de prédominance que les ions cobalt (III) et l'eau ont des domaines disjoints, d'où la réaction d'oxydation de l'eau par Co(III).

2- Pour calculer le potentiel standard du couple du couple $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. on suppose qu'il y a égalité des potentiels d'oxydoréduction des couples en présence, soit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$ en raison de l'unicité du potentiel de la solution :



$$E_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = E^\circ_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}]}{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]}$$