

Manipulation 1 Titrage d'une solution contenant des ions Fe^{2+} et Co^{2+}		
Mise en œuvre : Facile		 1 h 30
Niveau : ★★★★★		Coût : €€€€

Fiche	Thèmes	Techniques mises en œuvre
1	titrage de cations en solution aqueuse, titrage d'un mélange de bases de Lewis	complexation, titrage potentiométrique

Objectifs

- ♦ Montrer que le dosage des ions Co^{2+} par Ce^{4+} est possible en présence d'orthophénantroline.
- ♦ Titrer un mélange d'ions Fe^{2+} et Co^{2+} par une solution de Ce^{4+} .
- ♦ Comparer l'effet de la complexation par l'orthophénantroline sur les potentiels d'oxydation des ions Co^{2+} et Fe^{2+} .

Produits

Nom	Formule brute	Masse molaire	Sécurité
sulfate de cobalt heptahydraté	$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	281,10	
orthophénantroline	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	180,21	
sel de Mohr hexahydraté	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	392,14	
solution de sulfate de cérium à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	332,24	
solution d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	H_2SO_4	98,08	—

Matériel

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • 2 fioles jaugées 100 mL • 1 pipette jaugée 10 mL • 2 pipettes graduées 25 mL • 6 béchers 100 mL • 1 bécher 250 mL • 1 burette graduée 50 mL • 1 électrode de platine | <ul style="list-style-type: none"> • 1 électrode au calomel saturée • 1 millivoltmètre • 1 barreau aimanté • 1 agitateur magnétique • supports burette et électrodes • 1 spatule en fer |
|--|---|

Mode opératoire



a) Préparation des solutions de sel de Mohr acidifiée et de cobalt

Introduire 0,281 g (1,0 mmol) de sulfate de cobalt heptahydraté dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution sera notée **A**.

Introduire 0,392 g (1,0 mmol) de sel de Mohr dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution d'acide sulfurique à 0,1 mol.L⁻¹. Cette solution sera notée **B**.¹

b) Dosage des solutions de sel de Mohr et de cobalt

Préparer dans des béchers de 100 mL les solutions suivantes :

- ◆ Solution 1 : 10,0 mL de solution **A** et 15 mL d'acide sulfurique à 0,1 mol.L⁻¹
- ◆ Solution 2 : 10,0 mL de solution **A**, 15 mL d'acide sulfurique à 0,1 mol.L⁻¹ et 200 mg (1,11 mmol) d'orthophénantroline solide.
- ◆ Solution 3 : 10,0 mL de solution **A**, 15,0 mL de solution **B**, et 200 mg (1,11 mmol) d'orthophénantroline solide.

Relier une électrode de platine et une électrode au calomel saturée (ECS) à un volt-mètre. Remplir une burette graduée avec 50 mL de sulfate de cérium à 0,010 mol.L⁻¹. Pour chacune des solutions 1, 2 et 3, ajouter la solution titrante de sulfate de cérium par ajout de 0,5 mL en mesurant la différence de potentiel entre l'électrode de platine et l'ECS après chaque ajout. Resserrer les points autour de l'équivalence.

Résultats expérimentaux

Les courbes de titrage sont rassemblées sur la figure 1 ci-dessous.

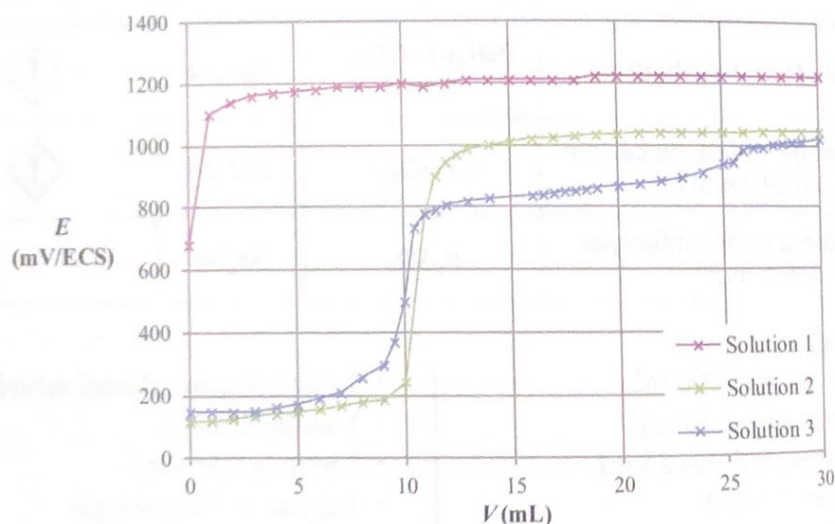


Figure 1 – Courbe du titrage potentiométrique des trois solutions par le cérium

¹ Cette solution de sel de Mohr doit être fraîchement préparée car les ions Fe²⁺ sont métastables en solution aqueuse (voir diagramme potentiel-pH de l'élément fer annexe 7 p. 436).

Solution	2	3
V_{eq1} (mL)	10,2	10,0
V_{eq2} (mL)	-	25,2

Tableau 1 – Volumes équivalents des dosages des solutions 2 et 3

On remarque l'absence de saut de potentiel pour la solution 1 : la réaction entre les ions Co^{2+} et les ions Ce^{4+} n'est pas quantitative. En présence d'orthophénantroline, on observe un saut de potentiel lors du titrage de la solution 2 et deux sauts pour la solution 3.

Lorsque la solution contient du sel de Mohr (solution 3), elle prend initialement une couleur rouge foncé avant la deuxième équivalence et bleu foncé après la deuxième équivalence.

Interprétation

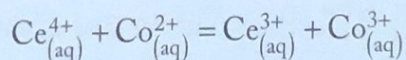
a) Réactions de titrage

♦ Titrage de la solution 1

Il n'y a pas de titrage à proprement parler dans la solution 1 car on n'observe pas de saut de potentiel. Les ions Ce^{4+} ne peuvent pas servir à titrer les ions Co^{2+} car ils ne les consomment pas quantitativement.

Démonstration

S'il y avait titrage, la réaction de titrage serait :



La valeur du potentiel standard du couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ est tabulée à 1,92 V/ESH alors que le potentiel standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ est de 1,72 V/ESH.²

L'expression de la constante associée à la réaction de titrage présumée s'écrit :

$$K^0 = e^{\frac{F}{RT} \left(E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) \right)}$$

Application numérique

À 20 °C,

$$K^0 = 4,0 \cdot 10^{-4} \ll 1$$

La réaction n'est thermodynamiquement pas favorable aux produits.

² Tonneau J. Tables de chimie, De Boeck Université, 2000.

♦ Titration de la solution 2

L'ajout d'orthophénantroline permet de complexer les ions Co^{2+} et Co^{3+} grâce aux doublets non liants des atomes d'azote.

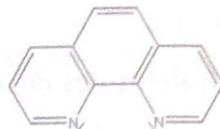
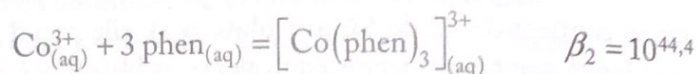
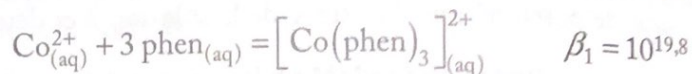
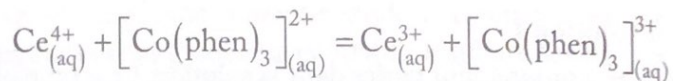


Figure 2 – Formule de Lewis de l'orthophénantroline



La complexation par l'orthophénantroline³ permet d'abaisser le potentiel standard du couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ par une meilleure stabilisation de l'oxydant que du réducteur, rendant alors possible le titrage des ions Co^{2+} en solution selon la réaction de titrage⁴ :



Démonstration

Le potentiel standard tabulé du couple complexé est de 0,38 V/ESH.⁵

L'expression de la constante associée à la réaction de dosage s'écrit :

$$K_1^o = e^{\frac{F}{RT} \left(E^o(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^o([\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}) \right)}$$

Application numérique

À 20 °C,

$$K_1^o = 1,1 \cdot 10^{23} \gg 10^4$$

La réaction est donc thermodynamiquement favorable aux produits.

À l'équivalence,

$$c_{\text{Co}^{2+},A} V_A = c_{\text{Ce}^{4+}} V_{\text{eq}}$$

3 Le ligand orthophénantroline est un ligand bidenté. La formation des complexes correspondants est favorisée par l'effet chélate. Housecroft C. E., Sharpe A. G. *Chimie inorganique*, De Boeck Université 2010 ; pp. 202–205.

4 L'orthophénantroline ne complexe pas de manière notable les ions cérium.

5 Vydra F., Pybril R. *Talanta*, 1959, 3 (1) ; pp. 103–104.

avec $c_{\text{Co}^{2+},\text{A}}$ la concentration volumique de Co^{2+} dans la solution **A**
 V_{A} le volume de solution **A** titrée
 $c_{\text{Ce}^{4+}}$ la concentration volumique de la solution de sulfate de cérium titrante
 V_{eq} le volume équivalent

D'où,

$$c_{\text{Co}^{2+},\text{A}} = \frac{c_{\text{Ce}^{4+}} V_{\text{eq}}}{V_{\text{A}}}$$

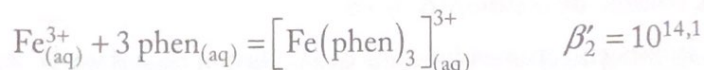
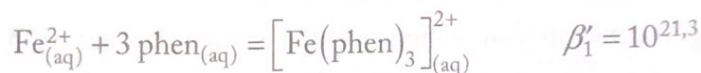
Application numérique

$$c_{\text{Co}^{2+},\text{A}} = \frac{0,010 \times 10,2}{10,0} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

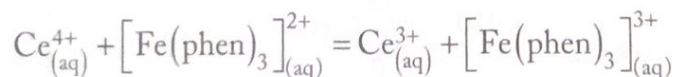
Ce qui correspond bien à la concentration attendue.

♦ Titrage de la solution 3

Tout comme les ions Co^{2+} et Co^{3+} , les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont complexés par l'orthophénantroline.⁶



La couleur rouge est caractéristique du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ et la couleur bleue est celle du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$. Aussi, il faut considérer les espèces du fer complexées par l'orthophénantroline. La réaction de dosage s'écrit alors :



Comme pour la solution 2, l'ajout d'orthophénantroline est indispensable au dosage des ions Co^{2+} également présents dans la solution 3. De plus, en comparant les constantes thermodynamiques associées aux dosages des ions $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ par le cérium, on en déduit que les ions Co^{2+} sont dosés avant les ions Fe^{2+} .

⁶ Le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est tabulé en milieu sulfate à 0,68 V/ESH. La réaction de dosage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} est thermodynamiquement favorable. La complexation par l'orthophénantroline n'est donc pas nécessaire au dosage des ions Fe^{2+} .

Démonstration

Le potentiel standard tabulé du couple complexé est de 1,15 V/ESH.⁷

L'expression de la constante associée à la réaction de dosage s'écrit :

$$K_2^0 = e^{\frac{F}{RT} \left(E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^0\left(\frac{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}}{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}}\right) \right)}$$

Application numérique

À 20 °C,

$$K_2^0 = 6,3 \cdot 10^9 \gg 10^4$$

La réaction de dosage des ions ferreux par les ions cérium (IV) en présence d'orthophénantroline est quantitative. De plus, on remarque que $K_2^0 \ll K_1^0$: on en conclut que les ions cobalt (II) sont titrés avant les ions ferreux.

Par un raisonnement analogue à celui adopté pour la solution 2, on en déduit les concentrations en ions Co^{2+} et Fe^{2+} des solutions **A** et **B** :

$$c_{\text{Co}^{2+},\text{A}} = \frac{c_{\text{Ce}^{4+}} V_{\text{eq1}}}{V_{\text{A}}} \quad \text{et} \quad c_{\text{Fe}^{2+},\text{B}} = \frac{c_{\text{Ce}^{4+}} (V_{\text{eq2}} - V_{\text{eq1}})}{V_{\text{B}}}$$

avec $c_{\text{Co}^{2+},\text{A}}$ la concentration volumique de Co^{2+} dans la solution **A**

V_{A} le volume de solution **A** titrée

$c_{\text{Fe}^{2+},\text{B}}$ la concentration volumique de Fe^{2+} dans la solution **B**

V_{B} le volume de solution **B** titrée

$c_{\text{Ce}^{4+}}$ la concentration volumique de la solution de sulfate de cérium titrante

V_{eq1} et V_{eq2} respectivement les 1^{er} et 2^e volumes équivalents

Application numérique

$$c_{\text{Co}^{2+},\text{A}} = \frac{0,010 \times 10,0}{10,0} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$c_{\text{Fe}^{2+},\text{B}} = \frac{0,010 \times (25,2 - 10,0)}{15,0} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

Les deux concentrations correspondent bien aux concentrations attendues.

b) Détermination des grandeurs thermodynamiques

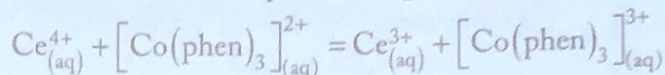
Lors du dosage des solutions 2 et 3, à la première demi-équivalence :

$$E_{\frac{1}{2} V_{\text{eq1}}} = E^0 \left(\frac{[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}}{[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}} \right)$$

⁷ Bernard M., Busnot F., *Usuel de chimie générale et minérale*, Dunod, 1996.

Démonstration

L'équation de la réaction avant la première équivalence est la suivante :



Les quantités de matière de l'espèce titrée sous formes réductrice et oxydante sont égales car la réaction mise en jeu est de stœchiométrie 1 : 1.

$$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}, \frac{1}{2} V_{\text{eq1}} = [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}, \frac{1}{2} V_{\text{eq1}}$$

La relation de Nernst à la première demi-équivalence s'écrit alors :

$$E_{\frac{1}{2} V_{\text{eq1}}} = E^{\circ} \left([\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} / [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}, \frac{1}{2} V_{\text{eq1}}}{[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}, \frac{1}{2} V_{\text{eq1}}} \right)$$

$$E_{\frac{1}{2} V_{\text{eq1}}} = E^{\circ} \left([\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} / [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} \right) + \frac{RT}{F} \ln(1)$$

$$E_{\frac{1}{2} V_{\text{eq1}}} = E^{\circ} \left([\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} / [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} \right)$$

De même, pour la deuxième demi-équivalence de la solution 3,

$$E_{V_{\text{eq1}} + \frac{1}{2}(V_{\text{eq2}} - V_{\text{eq1}})} = E^{\circ} \left([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} / [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} \right)$$

Ainsi, à partir des résultats expérimentaux rassemblés dans le tableau 1 p. 73, on peut en déduire les potentiels standard des couples d'oxydoréduction mis en jeu.

Expérimentalement, on lit :

$$\diamond E^{\circ} \left([\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} / [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} \right) = 0,15 \text{ V / ECS} = 0,39 \text{ V / ESH};$$

$$\diamond E^{\circ} \left([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} / [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} \right) = 0,89 \text{ V / ECS} = 1,13 \text{ V / ESH}.$$

Ces valeurs sont en accord avec les valeurs tabulées de ces potentiels⁸ :

$$\diamond E^{\circ} \left([\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} / [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} \right)_{\text{tab}} = 0,38 \text{ V / ESH};$$

$$\diamond E^{\circ} \left([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} / [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} \right)_{\text{tab}} = 1,15 \text{ V / ESH}.$$

⁸ Bernard M., Busnot F. *Usuel de chimie générale et minérale*, Dunod, 1996 ; Vydra F., Pybril R. *Talanta*, 1959, 3 (1) ; pp. 103-104.

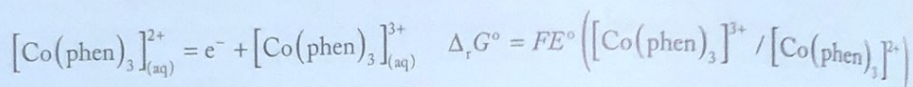
Les rapports des constantes de complexation peuvent être obtenus à l'aide des potentiels d'oxydo-réduction précédents :

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = e^{\frac{F}{RT} \left(E^\circ \left(\left[\text{Co(phen)}_3 \right]^{3+} / \left[\text{Co(phen)}_3 \right]^{2+} \right) - E^\circ \left(\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+} \right) \right)}$$

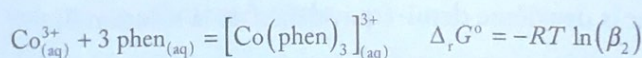
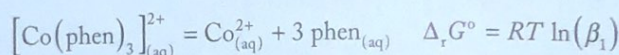
$$\frac{\beta'_1}{\beta'_2} = e^{\frac{F}{RT} \left(E^\circ \left(\left[\text{Fe(phen)}_3 \right]^{3+} / \left[\text{Fe(phen)}_3 \right]^{2+} \right) - E^\circ \left(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \right) \right)}$$

Démonstration

Considérons la demi-équation d'oxydo-réduction suivante :



Cette réaction peut être vue comme la somme des trois équations suivantes :



Par conséquent :

$$FE^\circ \left(\left[\text{Co(phen)}_3 \right]^{3+} / \left[\text{Co(phen)}_3 \right]^{2+} \right) = FE^\circ \left(\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+} \right) + RT \ln \left(\frac{\beta_1}{\beta_2} \right)$$

Ainsi,

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = e^{\frac{F}{RT} \left(E^\circ \left(\left[\text{Co(phen)}_3 \right]^{3+} / \left[\text{Co(phen)}_3 \right]^{2+} \right) - E^\circ \left(\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+} \right) \right)}$$

La démonstration est identique pour les ions fer.

Application numérique

À 20 °C,

$$\boxed{\frac{\beta_1}{\beta_2} = 4,8 \cdot 10^{-27} \quad \text{et} \quad \frac{\beta'_1}{\beta'_2} = 1,5 \cdot 10^6}$$

On remarque que les complexes les plus stables sont ceux possédant 6 électrons $d \left(\left[\text{Fe(phen)}_3 \right]^{2+} \text{ et } \left[\text{Co(phen)}_3 \right]^{3+} \right)$. Ce résultat peut s'interpréter à l'aide de l'énergie

de stabilisation du champ des ligands plus forte dans le cas de ces complexes à 6 électrons. Ces deux complexes respectent la règle des « 18 électrons ».⁹

À la double équivalence pour la solution 2 :

$$E_{2V_{\text{eq},1}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ}$$

À partir de la courbe expérimentale de titrage, on trouve :

$$E^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,17 \text{ V / ECS} = 1,41 \text{ V / ESH}$$

Cette valeur est plus basse que celle tabulée (1,74 V/ESH) pour le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Deux phénomènes peuvent expliquer cet écart :

- ♦ le potentiel standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ est plus élevé que celui de l'eau.¹⁰ Par conséquent, le potentiel mesuré est un potentiel mixte entre ceux du cérium et de l'eau. La formule de Nernst n'est donc plus applicable ;
- ♦ les ions cérium (IV) sont complexés par les ions sulfate.

Bibliographie

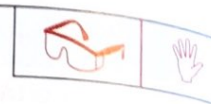
Housecroft C. E., Sharpe A. G. *Chimie inorganique*, De Boeck Université, 2010 ; p. 719 et p. 723.

Verchier Y., Lemaître F. *De l'oxydoréduction à l'Electrochimie*, Ellipses, 2006 ; pp. 60–85.

9 Dans le cadre de la théorie du champ des ligands, la règle des « 18 électrons » correspond au remplissage des orbitales liantes métal-ligand et des trois orbitales t_{2g} liantes dans le cas des ligands σ -donneur/ π -accepteur comme les ligands orthophénantroline.

10 $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V/ESH}$.

Mode opératoire



a) Préparation des solutions

Introduire 2,81 g (10 mmol) de sulfate de cobalt dans une fiole jaugée de 100 mL. Introduire à l'aide d'une pipette jaugée 10,0 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,001 mol.L⁻¹, 1,00 g (16,2 mmol) d'acide borique et 2,00 g (14,1 mmol) de sulfate de sodium. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; cette solution sera notée **A**. La verser dans un bécher de 150 mL puis vérifier son pH (avec du papier pH).

Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire à l'aide d'une pipette jaugée 10,0 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,001 mol.L⁻¹, 1,00 g d'acide borique et 2,00 g de sulfate de sodium. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; cette solution sera notée **B**. La verser dans un bécher de 150 mL puis vérifier son pH (avec du papier pH).

b) Expérience 1 : tracé des courbes $I = f(E)$ en présence de cobalt

Dans la solution **A**, plonger une plaque de cuivre, une plaque de zinc (de grande surface si possible) et une électrode au calomel saturée munie d'une garde remplie de nitrate de potassium à 1,0 mol.L⁻¹. Brancher un ampèremètre entre la plaque de cuivre et le pôle $\ominus$ du générateur. Brancher un premier voltmètre entre la plaque de cuivre et l'électrode au calomel saturée (ECS) et un deuxième entre la plaque de zinc et l'ECS. Relier le pôle $\oplus$ du générateur à la plaque de zinc. Imposer une tension d'environ 4 V entre les plaques de zinc et de cuivre pendant 10 minutes. Observer la formation d'un dépôt de cobalt sur la plaque de cuivre.

Augmenter ensuite le potentiel entre la plaque de cuivre avec du cobalt déposé et l'ECS de 100 mV en 100 mV à partir de 1,6 V sous agitation jusqu'à ce que l'intensité du courant s'annule. Noter pour chaque mesure la valeur de l'intensité du courant qui circule ainsi que les tensions lues sur les deux voltmètres. Tracer la courbe $I = f(E)$.

c) Expérience 2 : tracé des courbes $I = f(E)$ en l'absence de cobalt en solution

Plonger dans la solution **B** les mêmes électrodes que dans l'expérience précédente.¹ Augmenter progressivement le potentiel imposé entre la plaque de cuivre et l'ECS de 100 mV en 100 mV à partir de 1,6 V sous agitation jusqu'à ce que l'intensité du courant s'annule. Noter pour chaque mesure la valeur de l'intensité du courant qui circule ainsi que les tensions lues sur les deux voltmètres. Tracer la courbe $I = f(E)$.

¹ Faire attention à ne pas abîmer le dépôt de cobalt réalisé lors de l'expérience 1 et immerger la même surface de l'électrode de cuivre que précédemment.

d) Expérience 3 : électrodéposition du cobalt

Refaire le montage de l'expérience 1 (avec une plaque de cuivre propre) et imposer pendant 10 minutes une tension d'environ 4 V entre la plaque de cuivre et la plaque de zinc.² Observer la formation d'un film de cobalt métallique à la surface de la plaque de cuivre. Sécher la plaque de cuivre à l'aide d'un sèche-cheveux sans abîmer le léger film de cobalt déposé et peser l'électrode. Remettre l'électrode à sa place et imposer une différence de potentiel de 1 V pendant 25 minutes.³ Noter la valeur de l'intensité du courant d'électrolyse. Sécher et peser à nouveau l'électrode de cuivre.

Résultats expérimentaux

Sur la figure 1 ci-dessous sont représentées les courbes $I = f(E)$ obtenues lors des deux premières expériences.

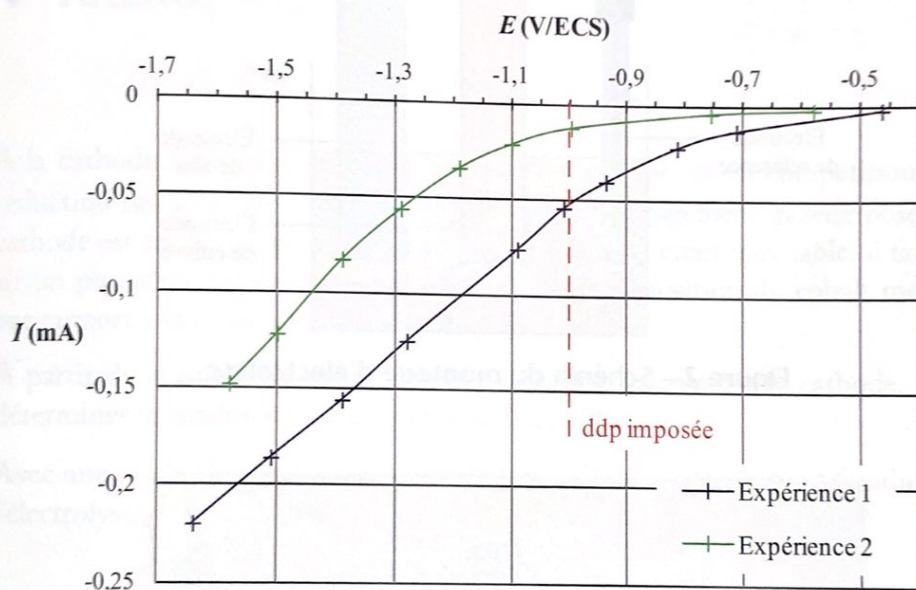


Figure 1 – Courbes intensité – potentiel des expériences 1 et 2

La différence de potentiel (ddp) imposée lors de l'électrolyse (expérience 3) est déterminée à partir des résultats expérimentaux précédents. Elle est choisie de manière à ce que le rapport des intensités des deux courbes $I = f(E)$ soit optimal afin

- 2 Avec cette différence de potentiel, on prédépose du cobalt pour se retrouver dans les mêmes conditions que pour le tracé des courbes $I = f(E)$.
- 3 Cette différence de potentiel correspond à celle présentée dans l'interprétation des résultats avec le matériel utilisé lors de la réalisation de l'expérience. La tension à appliquer peut varier car elle dépend du matériel. Il faut la choisir de manière à minimiser la proportion du courant servant à réduire les protons H^+ .

de minimiser la réduction des protons H^+ . Les solutions **A** et **B** préparées étaient bien acides ; le pH était d'environ 4.

En appliquant une différence de potentiel de 1 V, on a mesuré une intensité du courant d'électrolyse de 83 mA. Lors de l'électrolyse, 19,7 mg de cobalt métallique ont été déposés à la surface de la plaque de cuivre.

Interprétation

Le montage utilisé dans cette manipulation est le suivant :

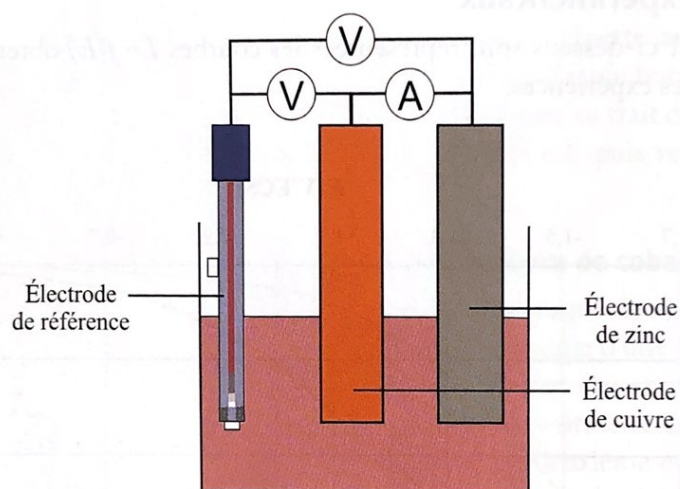


Figure 2 – Schéma du montage d'électrolyse

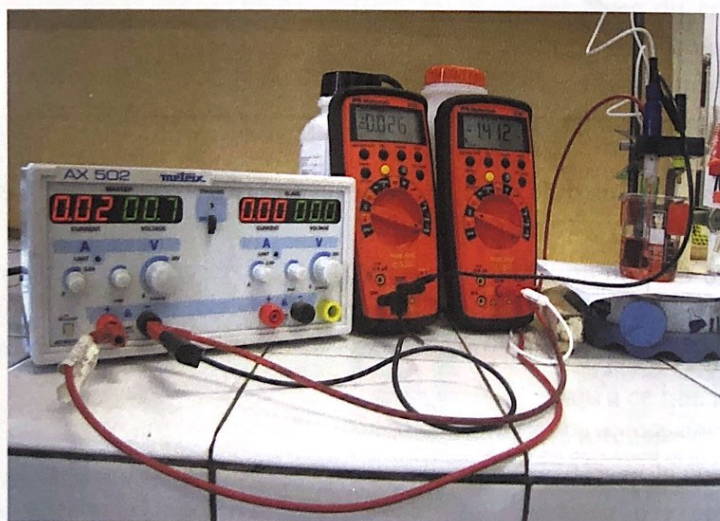


Figure 3 – Photographie du montage d'électrolyse

La gamme de potentiels choisie pour tracer les courbes $I = f(E)$ se limite à la branche cathodique. En effet, le film de cobalt métallique se déposant à la cathode,⁴ seule cette partie de la courbe est intéressante.

En l'absence de cobalt, les réactions pouvant avoir lieu sont :

- ♦ à l'anode,⁵ $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + 2\text{e}^- + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+$
- ♦ à la cathode,⁶ $2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}$

En présence de cobalt, les réactions pouvant avoir lieu sont :

- ♦ à l'anode, $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + 2\text{e}^- + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+$
 - ♦ à la cathode,⁷ $\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}_{(s)}$
- $$2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}$$

À la cathode, l'électrodéposition du cobalt métallique est en compétition avec la réduction des ions H^+ présents en solution. Le dégagement gazeux observé à la cathode est un dégagement de dihydrogène. Celui-ci étant inévitable, il faut choisir un potentiel d'électrolyse maximisant l'électrodéposition du cobalt métallique par rapport à la réduction des protons.

À partir de la masse de cobalt déposée expérimentalement à la cathode, on peut déterminer le rendement faradique ρ de l'électrolyse.

Avec une masse de cobalt déposée égale à $m_{\text{exp}}(\text{Co})$, le rendement faradique ρ de l'électrolyse s'exprime comme il suit :

$$\rho = 2F \frac{m_{\text{exp}}(\text{Co})}{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Co})}$$

avec I , le courant d'électrolyse

F , la constante de Faraday

Δt , le temps d'électrolyse

$M(\text{Co})$, la masse molaire du cobalt

4 À l'anode, seule l'oxydation de l'eau est possible ; le tracé des courbes intensité-potential de la branche anodique est alors inutile.

5 La valeur du potentiel standard du couple $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ est tabulée à 1,23 V/ESH.

6 La valeur du potentiel standard du couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_{2(g)}$ est tabulée à 0,00 V/ESH.

7 La valeur du potentiel standard du couple $\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Co}_{(s)}$ est tabulée à -0,28 V/ESH.

Application numérique

$$\rho = 2 \times 96485 \frac{19,7}{83 \times 25 \times 60 \times 58,93}$$

$$\rho = 52\%$$

Le rendement faradique de l'électrolyse n'est pas égal à 1 car la réaction de réduction des ions cobalt est en compétition avec la réduction des protons. De plus, une partie du cobalt métallique s'est probablement détachée de l'électrode.

L'ajout d'acide borique est indispensable car en tamponnant le milieu, il permet d'éviter la formation d'oxyde de cobalt (de couleur noire) à la surface de l'électrode. On aurait également pu éviter ce dépôt en acidifiant la solution⁸ mais, cela aurait entraîné une diminution de la surtension de la réduction des protons sur la plaque de cuivre recouverte de cobalt, diminuant alors le rendement faradique.

Le sulfate de sodium, électrochimiquement inactif dans la gamme de potentiels étudiée, joue le rôle d'électrolyte support.⁹

Compléments culturels

Le cobalt métallique est gris et brillant. Il cristallise selon une maille hexagonale compacte à 25 °C. Une transition vers une maille cubique centrée est observée à partir de 421 °C. À température ambiante, le cobalt métallique est ferromagnétique. Il est principalement utilisé dans les batteries et les aimants. Ses oxydes sont utilisés dans les pigments, notamment pour colorer les porcelaines.

Bibliographie

- ♦ Pourbaix M. *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars et Cie, 1964.
- ♦ Housecroft C. E., Sharpe A. G. *Chimie inorganique*, De Boeck Université, 2010 ; p. 722.
- ♦ Lefort M. *Les constituants chimiques de la matière : Descriptions des éléments chimiques*, Ellipses Marketing, 2003 ; pp. 195–197.

⁸ Avec de l'acide sulfurique par exemple.

⁹ L'utilisation d'un électrolyte support comme KCl, aurait entraîné la production de dichlore à l'anode par oxydation des ions chlorure, ce qui aurait dégradé le dépôt de cobalt, à moins d'utiliser deux compartiments séparés par une membrane.