

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.

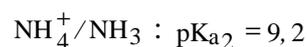
- a-** Sachant que les ions du fer restent complexés par les ions cyanure, écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage et calculer sa constante thermodynamique. Conclure.
- b-** Quelles sont les électrodes utilisées pour un tel dosage ? Préciser leur rôle (la description détaillée des électrodes 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

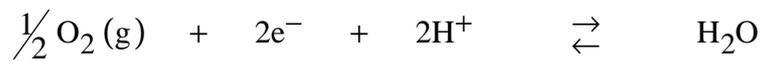
$$\frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \text{ et pression standard } P^\circ = 10^5 \text{ Pa}.$$

- **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 :

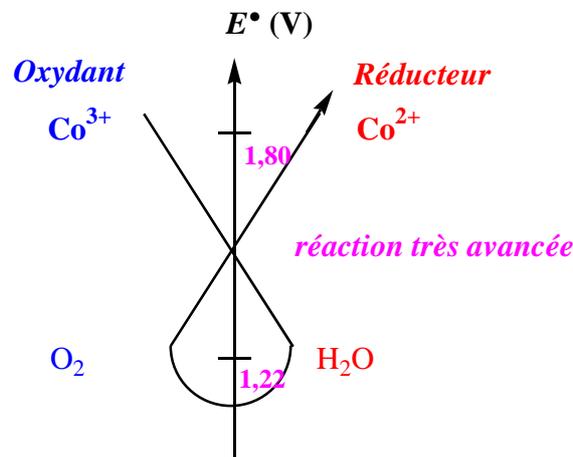


de potentiel d'oxydoréduction :

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

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

- 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

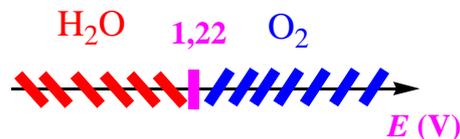
$$\log K^\circ(T) = \frac{E^\circ_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} - E^\circ_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}}{0,06} \times 2 = \frac{1,80 - 1,22}{0,03} = 19,33$$

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

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

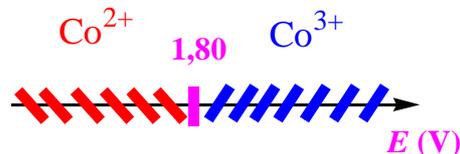
d- Les diagrammes de prédominance des ions cobalt (II), (III), du dioxygène et de l'eau s'établissent à partir des potentiels de frontière :

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



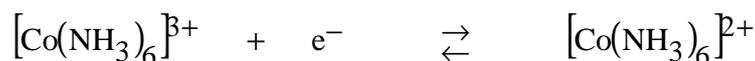
$$E^{\text{frontière}}_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,80 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{Co}^{3+}]^{\text{frontière}}}{[\text{Co}^{2+}]^{\text{frontière}}} = 1,80 \text{ V}$$

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



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 :



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



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

d'où

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

en regroupant les termes logarithmiques et en faisant intervenir les constantes globales de complexation des complexes, on obtient :

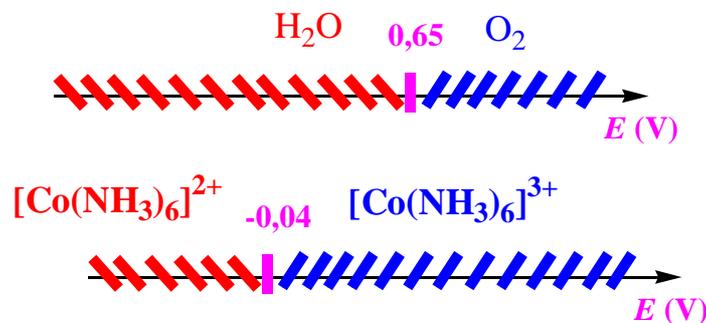
$$E^{\circ}_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{[\text{Co}^{3+}] \times [[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}] \times [\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}^{2+}] \times [[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}] \times [\text{NH}_3]^6}$$

$$\text{soit } E^{\circ}_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{\beta_6([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})}{\beta_6([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+})} = -0,04 \text{ V}$$

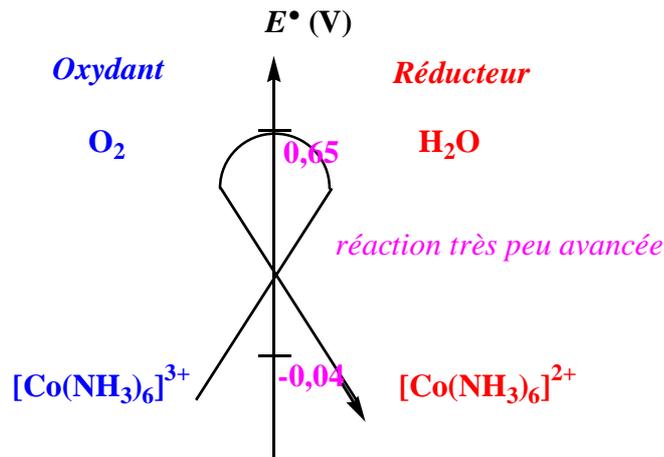
- 3- Le potentiel rédox du couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ à $\text{pH} = 9,5$ et pour une pression en dioxygène égale à 2.10^4 Pa est :

$$E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{(10^{-9,5})^2 \times (0,2)^{1/2}}{1} = 0,65 \text{ V}$$

Lors du dosage d'une solution d'ion cobalt (II) par oxydation en ion cobalt (III), on réalise celui-ci en milieu ammoniacal car le cobalt (III) est alors stable dans l'eau (il n'y a pas réduction du cobalt (III) en cobalt (II) par l'eau) :



On en déduit donc que l'eau et le cobalt (III) ont des domaines communs de stabilité. La réaction d'oxydation de l'eau par le cobalt (III) est thermodynamiquement défavorable :



- 4- Pour obtenir la solution à tampon de pH = 9,5, on doit avoir d'après l'expression du pH d'une solution contenant la base et son acide conjugué:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{soit } \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,5 - 9,2 = 0,3$$

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \approx 2$$

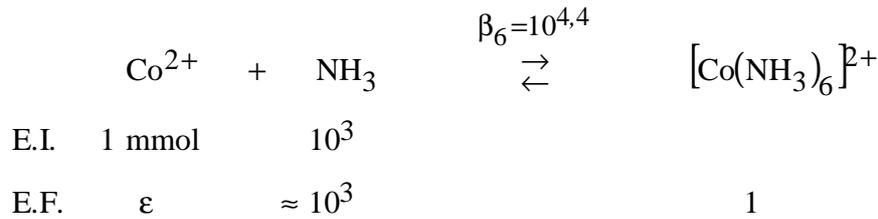
Ainsi la concentration en ammoniac étant de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, celle en chlorure d'ammonium doit être de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. En négligeant toute variation de volume de solution, la masse de chlorure d'ammonium qu'il faut ajouter à la solution d'ammoniac pour obtenir un litre de solution tampon à pH = 9,5 est donc de :

$$m_{\text{NH}_4^+} \approx 0,5 \times M_{\text{NH}_4^+} \approx 0,5 \times (14 + 4 + 35,5) \approx 26,75 \text{ g}$$

La solution tampon ne voit pas son pH varier :

- par dilution
- par ajout de quantité modérée de solution de base ou d'acide forts.

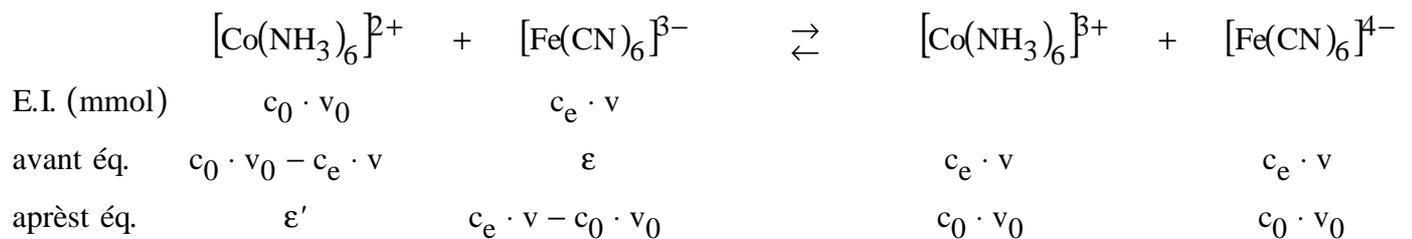
- 5- Le cobalt (II) est complexé de manière totale dans cette solution tampon ammoniacale selon :



On obtient après oxydation du cobalt (II) en cobalt (III), ce dernier sous forme de complexe également, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

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

a- Sachant que les ions du fer restent complexés par les ions cyanure, l'équation-bilan de la réaction de dosage est :



On calcule sa constante thermodynamique en considérant que le potentiel de la solution est unique, d'où l'égalité des potentiels d'oxydoréduction des 2 couples en présence, soit :

$$E^\circ_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = E^\circ_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

$$\text{soit } \log K^\circ(\text{T}) = \frac{E^\circ_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} - E^\circ_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}}{0,06}$$

$$\log K^\circ(\text{T}) = \frac{0,45 - (-0,04)}{0,06} = 8,2$$

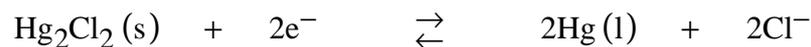
$$\text{ou } K^\circ(\text{T}) = 1,5 \cdot 10^8$$

Cette réaction est donc thermodynamiquement totale. Elle pourra servir de réaction de dosage dans le cas où la vitesse de réaction est élevée, ce qui n'est pas systématiquement le cas des réactions d'oxydoréduction, le transfert électronique étant souvent lent car les électrons ne sont

pas solvatés par l'eau. Le transfert ne peut donc avoir lieu qu'au contact d'un oxydant et d'un réducteur de 2 couples distincts !

b- Le dosage peut être suivi par potentiométrie (mesure d'une ddp entre 2 électrodes). Il faut donc constituer une pile, réunion de 2 ½ piles ou électrodes, chacune constituée d'un conducteur métallique, d'un couple d'oxydoréduction et d'une solution électrolytique. Une de ces 2 électrodes doit être une électrode de référence, dont le potentiel est constant, l'autre une électrode indicatrice du potentiel de la solution. On utilise alors :

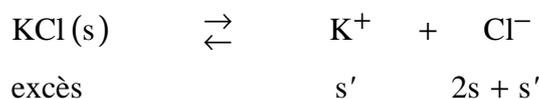
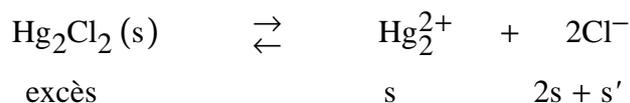
- électrode au calomel (Pt / Hg (l) / Hg₂Cl₂ (s) / KCl (s)), constituée d'un fil de platine, au contact avec du mercure liquide, et du calomel ou chlorure mercureux, Hg₂Cl₂ (s), dans une solution saturée en chlorure de potassium, fixant la concentration des ions chlorure et donc le potentiel de l'électrode :



de potentiel d'oxydoréduction :

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) / \text{Hg} (\text{l})} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) / \text{Hg} (\text{l})} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{1}{\left(\frac{[\text{Cl}^-]}{c^\circ}\right)^2}$$

La concentration en ion chlorure étant fixée par les équilibres de solubilité du chlorure de potassium et du calomel pour lequel on négligera l'apport en ion chloure, sa solubilité étant très faible par rapport à celle du chlorure de potassium :



$$\text{avec } s \ll s', \quad \text{soit } [\text{Cl}^-] \approx s'$$

- électrode indicatrice de platine (métal inoxyable)

- c- Le saut de potentiel est observé pour un volume versé de solution d'ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ égal à $v_e = 9,2$ mL. D'après la stœchiométrie, on en déduit la concentration c_0 en ions cobalt (II) de la solution S :

$$c_0 \times v_0 = c_e \times v_e$$

$$\text{d'où } c_0 = \frac{c_e \times v_e}{v_0} = \frac{0,1 \times 9,2}{10} = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- d- On détermine les valeurs du potentiel de la solution quand on a versé des volumes d'hexacyanoferrate (III) de potassium à partir des potentiels d'oxydoréduction des couples en présence et du bilan de matière réalisé ci-dessus :

$$(V_{\text{Pt}} - V_{\text{sol}})^{\text{avant éq.}} = E_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}$$

$$(V_{\text{Pt}} - V_{\text{sol}})^{\text{avant éq.}} = -0,04 + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{c_e \cdot v}{c_0 \cdot v_0 - c_e \cdot v}$$

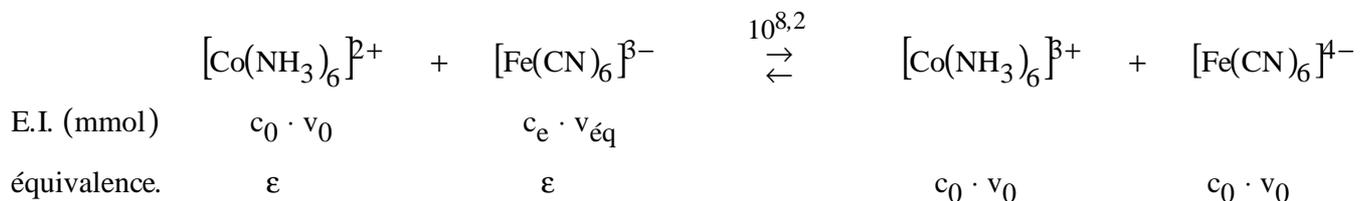
$$(V_{\text{Pt}} - V_{\text{sol}})^{\text{avant éq.}} = -0,04 + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{0,1 \times 3}{0,092 \times 10 - 0,1 \times 3} = -0,06 \text{ V}$$

$$(V_{\text{Pt}} - V_{\text{sol}})^{\text{après éq.}} = E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

$$(V_{\text{Pt}} - V_{\text{sol}})^{\text{après éq.}} = E^\circ_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{c_e \cdot v - c_0 \cdot v_0}{c_0 \cdot v_0}$$

$$(V_{\text{Pt}} - V_{\text{sol}})^{\text{avant éq.}} = 0,45 + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{0,1 \times 14 - 0,092 \times 10}{0,092 \times 10} = 0,43 \text{ V}$$

A l'équivalence :



L'équilibre étant atteint, on relie les concentrations à l'équilibre à la constante de réaction :

$$K^{\circ}(T) = 10^{8,2} = \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}] \times [[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}]}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}] \times [[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]}$$

$$\text{d'où } [[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]^{\text{éq}} = \sqrt{\frac{c_0 \cdot v_0}{v_0 + v_{\text{éq}} K^{\circ}(T)}}$$

$$\text{soit } [[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]^{\text{éq}} = \sqrt{\frac{0,092 \times 10}{10 + 9,2}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d'où

$$(V_{\text{Pt}} - V_{\text{sol}})^{\text{équivalence}} = -0,04 + \frac{006}{1} \times \log \frac{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}]^{\text{éq}}}{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]^{\text{éq}}} = 0,45 + \frac{006}{1} \times \log \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]^{\text{éq}}}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]^{\text{éq}}}$$

$$(V_{\text{Pt}} - V_{\text{sol}})^{\text{équivalence}} = \frac{-0,04 + 0,45}{2} \approx 0,20 \text{ V}$$