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 2.10^4 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 $\left[Co(NH_3)_6\right]^{3+} / \left[Co(NH_3)_6\right]^{2+}$.

3- Calculer le potentiel rédox du couple O_2 / H_2O à pH = 9,5 et pour une pression en dioxygène égale à 2.10^4 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 $\left[Co(NH_3)_6\right]^{3+}$, $\left[Co(NH_3)_6\right]^{2+}$, 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 $mol.L^{-1}$ 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.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

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

Une solution S a une composition voisine de la solution précédente. On prélève un volume v° = 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 mL ; v_e = 9,2 mL ;

v_2 = 14,0 mL.

Données :

- ***Propriétés acido-basiques :***

$$NH_4^+ / NH_3 \ : \ pK_{a_2} = 9,2$$

- ***Masse molaire en g.mol^{-1} :***

M_H = 1 ; M_N = 14 ; MCl_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

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

- ***Constantes de complexation :***

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

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

Stabilité des ions cobalt en solution aqueuse : solution aqueuse

Exercice

Correction :

1*a*- 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 2.10^4 Pa se déterminer à partir de l'équilibre électrochimique du couple d'oxydoréduction :

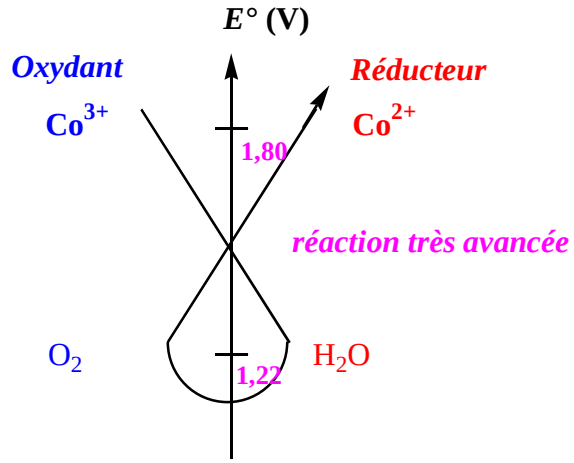
$$\frac{1}{2}\,O_2\,(g) \quad + \quad 2e^- \quad + \quad 2H^+ \quad \rightleftarrows \quad H_2O$$

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 :

$$2Co^{3+} \quad + \quad H_2O \quad \rightleftarrows \quad 2Co^{2+} \quad + \quad \frac{1}{2}\,O_2\,(g) \quad + \quad 2H^+$$

de constante d'équilibre

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

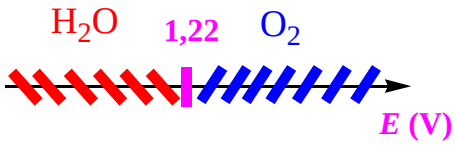
$$log\ K°(T) = \frac{E°_{Co^{3+}/Co^{2+}} - E°_{O_2(g)/H_2O}}{0,06} \times 2 = \frac{1,80 - 1,22}{0,03} = 19,33$$

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

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

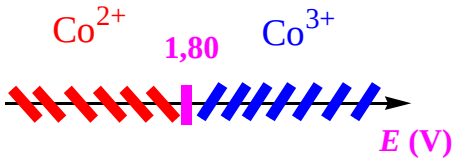
d- Les diagrammes de prédominance des ions cobalt (II), (III), du dioxygène et de l'eau s'établissent à partir des potentiels de frontière :

$$E^{frontière}_{O_2(g)/H_2O} = 1,23 + \frac{0,06}{2} \times log \frac{(1)^2 \times (0,2)^{1/2}}{1} = 1,22\ V$$



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

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



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 $[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}$.on suppose qu'il y a égalité des potentiels d'oxydoréduction des couples en présence, soit $[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}$ et Co^{3+}/Co^{2+} en raison de l'unicité du potentiel de la solution :

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]^{2+}$$

$$E_{[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}} = E°_{[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}} + \frac{0,06}{1} \times log \frac{[[Co(NH_3)_6]^{3+}]}{[[Co(NH_3)_6]^{2+}]}$$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.