



Fiche :

Electrodéposition du cobalt (*Gruber p.97*)

Table des matières

1	Introduction	1
2	Matériel	1
3	Protocole expérimental	2
3.1	Réalisation des courbes i-E : optimisation des conditions d'électrolyse	2
3.1.1	Préparation des solutions	2
3.1.2	Tracé des courbes i-E en présence de cobalt	2
3.1.3	Tracé des courbes i-E en absence de cobalt	2
3.2	Electrodéposition du cobalt	2
4	Autour de la manipulation	3
4.1	Equations aux électrodes	3
4.2	Autour des courbes	3
4.2.1	Les conditions	3
4.2.2	Rendement faradique	3

1 Introduction

Cette manipulation est une manipulation incontournable en électrochimie, en effet c'est la seule manipulation pour laquelle on peut tracer des courbes i-E et les utiliser. Cette manipulation a deux objectifs :

- déterminer la tension d'électrolyse optimale pour le dépôt de cobalt métallique sur une plaque de cuivre.
- Réaliser l'électrodéposition du cobalt sur une plaque de cuivre

On peut réaliser cette manipulation principalement dans le MC7.

Gestes manipulatoires : Mise en place du montage électrique, prise de point, manipulation informatique, préparation de solutions, électrolyse.

2 Matériel

En plus de cela, nous aurons besoin de matériel électrique : fils de connexion, 2 ampèremètres, 3 voltmètres, un sèche-cheveux, deux générateurs de courant continus. (On peut faire en parallèle les deux étapes comme cela : lancer l'électrolyse du cobalt et faire pendant les courbes i-E).

En matériel un peu spécifique, on a aussi besoin de la garde pour l'ECS.

Nom	Formule brute	Masse molaire	quantités	remarques
sulfate de cobalt heptahydraté	$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	281.1	2.81 g	H302 - H317 - H319 - H334 - H341 - H350i - H360F - H410 H360FD
acide borique	H_3BO_3	61.83	1.00 g	
solution d'acide sulfurique	H_2SO_4	98.08	10.00 mL (0.001 M)	
sulfate de sodium	Na_2SO_4	142.04	2.00 g	
Solution de nitrate de potassium (1 M)	KNO_3	101.10	pour la garde	

TABLE 1 – Tableau des réactifs

3 Protocole expérimental

3.1 Réalisation des courbes i-E : optimisation des conditions d'électrolyse

3.1.1 Préparation des solutions

Préparation de la solution A :

- Introduire **2.81 g** (10 mmol) de sulfate de cobalt dans une fiole jaugée de **100 mL**.
- Introduire à la pipette jaugée **10.0 mL** d'une solution d'acide sulfurique à 0.001 M, **1.00 g** d'acide borique et **2.00 g** de sulfate de sodium.
- Compléter avec de *l'eau distillée*.
- On note la solution A et on vérifie le pH au papier pH.

Préparation de la solution B :

- Introduire dans une fiole jaugée de **100 mL**, **10.0 mL** d'acide sulfurique à 0.001 M, **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.
- Vérifier le pH

3.1.2 Tracé des courbes i-E en présence de cobalt

- Plonger dans la solution A : une plaque de cuivre, une plaque de zinc et une ECS avec une garde remplie au KNO_3 .
- Brancher un ampèremètre entre la plaque de cuivre et le pôle - du générateur.
- Brancher un premier voltmètre entre la plaque de cuivre et l'ECS. Un deuxième entre la plaque de zinc et l'ECS.
- Relier le pôle + du générateur à la plaque de zinc.
- Imposer une tension de 4 V pendant 10 min. *On observe la déposition d'un dépôt de cobalt sur la plaque de cuivre.*
- Augmenter ensuite le potentiel entre la plaque de cuivre et du cobalt déposé et l'ECS de 100 mV en 100 mV (attention, ici on parle de la tension sur le voltmètre et pas sur le générateur) à partir de 1.6 V sous agitation jusqu'à ce que l'intensité du courant s'annule
- noter à chaque fois l'intensité du courant et la valeur des tensions aux bornes du voltmètre.

3.1.3 Tracé des courbes i-E en absence de cobalt

- Plonger dans la solution B les **mêmes** électrodes (avec le dépôt de cobalt) en immergeant la même surface.
- 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. On note pour chaque mesure l'intensité et les tensions.

3.2 Electrodéposition du cobalt

- Refaire le montage du : Tracé des courbes i-E en présence de cobalt.
- Imposer pendant 10 min une tension d'environ 4 V entre la plaque de cuivre et la plaque de zinc. *On observe la déposition d'une couche de cobalt à la surface.*
- Sécher la plaque au sèche-cheveu sans abîmer la couche. Peser l'électrode.
- Remettre l'électrode et imposer une ddp de 1 V pendant 25 min. Noter la valeur du courant.
- Sécher et peser l'électrode.

4 Autour de la manipulation

Pour la photographie et les schémas de montage, se référer au Gruber p.100.

4.1 Equations aux électrodes

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, seule la partie de cette courbe est intéressante. En présence de cobalt, les réactions sont :

— à l'anode :



— à la cathode :



ou :



On voit qu'à la cathode il y a une compétition entre l'électrodéposition du cobalt et la réduction des protons H^+ . La surtension n'est à priori assez grande pour l'éviter. On choisit un potentiel d'électrolyse maximisant le rapport déposition/réduction.

En l'absence de cobalt on a les réactions suivantes :

— à l'anode :



— à la cathode :



Le potentiel standard du couple $Co_{(aq)}^{2+}/Co_{(s)}$ est tabulé à -0.28 V/ESH.

4.2 Autour des courbes

4.2.1 Les conditions

Dans le Gruber les courbes sont tracées. On voit qu'il y a une surtension importante pour la réduction des protons. De même on remarque que l'on a une surtension importante pour la réduction du cobalt.

Le pH est ici bien acide, en effet il est autour de 4.

L'acide borique (voir Borax) permet de tamponner le milieu. Il ne faut pas se placer en milieu basique car il y a un risque de formation d'hydroxyde de cobalt qui s'adsorberait sur l'électrode. Si on se place en milieu trop acide, on diminue la surtension de la réduction des protons. Le sulfate de sodium est inactif dans la gamme de potentiels et joue le rôle d'électrolyte support.

4.2.2 Rendement faradique

A partir de la masse de cobalt déposée expérimentalement à la cathode, on peut déterminer le rendement faradique de l'électrolyse. Avec une masse de cobalt déposée égale à $m_{exp}(Co)$, le rendement faradique ρ de l'électrolyse s'exprime comme il suit :

$$\rho = 2F \frac{m_{exp}(Co)}{I \cdot \Delta t \cdot M(Co)} \quad (6)$$

Avec I le courant d'électrolyse, F la constante de Faraday (96500), Δt le temps d'électrolyse et $M(Co)$ la masse molaire du cobalt.

Dans le Gruber, ils trouvent un rendement faradique de 52%. Celui-ci est forcément inférieur à 1 car la réaction de réduction des ions cobalt est en compétition avec la réduction des protons. Une partie du cobalt métallique se détache.

La raison pour laquelle on dépose une couche de cobalt avant de faire la courbe $i-E$ pour bien étudier une électrode de cobalt, on étudie le couple Co/Co^{2+} et pas le couple Cu/Co^{2+} . Les potentiels mis en jeu seraient différents. On est sûr que comme ça on n'a pas de changement d'électrodes pendant le tracé.