

ÉLECTROCHIMIE EN RÉGIME NON-STATIONNAIRE

Référence : Gruber p118

1 Protocole

1.1 Produit

- nitrate de potassium
- trichlorure de tris-(éthylènediamine)cobalt (III)dihydraté
- éthylènediamine
- solution d'acide nitrique à 1,0 mol/L

1.2 Matériel

- Cellule de polarographie
- Pâte de diamant et papier abrasif
- Électrode à disque de platine
- Électrode de platine
- ECS
- Bulleur

1.3 Manipulation

Avant chaque mesure, décaper l'électrode à disque de platine avec la pâte de diamant.

1. Dans une fiole jaugée de 25 mL, introduire 152 mg de nitrate de potassium, 48 mg de $\text{Cl}_3\text{Co(en)}_3$ 167 μL d'éthylènediamine et 250 μL d'acide nitrique. Compléter jusqu'au trait de jaugée avec de l'eau distillée et homogénéiser.
2. Verser la solution dans la cellule et introduire les 3 électrodes.
3. Faire buller du diazote pendant 5 minutes. Vérifier qu'il n'y a pas de bulle au niveau de l'électrode à disque de platine.
4. Tracer le voltammogramme avec les paramètres :
 - Potentiel de départ -200 mV
 - Potentiel max $E = -200$ mV
 - Potentiel min $E = -800$ mV
 - vitesse de balayage : 5 mV/s

2 Exploitation

Rôle des composés auxiliaires

- Le complexe de cobalt II est peu stable : afin de déplacer l'équilibre en faveur de Co(en)_3^{2+} , on place de l'éthylènediamine en excès pour pouvoir observer la vague de retour d'oxydation.
- Le nitrate de potassium et l'acide nitrique permet de fixer la force ionique de la solution et de tamponner le milieu pour ne pas protoner l'éthylènediamine et ne pas former des hydroxydes de cobalt.

Étude du voltampérogramme

— On doit avoir un couple rapide avec un écart entre les potentiels de pic de l'ordre de 0,6 mV. Dans ces conditions :

$$E^\circ = \frac{E_a + E_c}{2} \quad (1)$$

A partir de la mesure de ce potentiel standard on peut remonter au rapport des constantes de formation des deux complexes β_1 pour le complexe de cobalt III et β_2 pour le complexe de cobalt II :

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