

*Alexandre Buzon*

***Exercices de***

**CHIMIE**

par

*P. et J.-C. MORLAES*

*agrégés de sciences physiques*

**SOLUTIONS AQUEUSES**

à l'usage des étudiants des  
classes préparatoires

---

PARIS

LIBRAIRIE VUIBERT  
BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 63

1979

### 58. Stabilisation du cuivre I.

1° Soit une solution aqueuse contenant les cations  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . Une demi-pile constituée par cette solution dans laquelle plonge une électrode inattaquable aurait un potentiel d'équilibre  $E$ , repéré par rapport à une demi-pile de référence, s'exprimant en volts par

$$E = 0,15 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

Une électrode de cuivre plongeant dans une solution aqueuse de  $\text{Cu}^+$  aurait, par rapport à la même demi-pile de référence, le potentiel d'équilibre  $E$ , s'exprimant en volts par

$$E = 0,52 + 0,06 \log [\text{Cu}^+]$$

a) En considérant la demi-pile formée par une électrode de cuivre plongeant dans une solution de  $\text{Cu}^+$  et de  $\text{Cu}^{2+}$ , exprimer  $[\text{Cu}^+]$  et  $[\text{Cu}^{2+}]$  en fonction de son potentiel d'équilibre.

Montrer que le cation  $\text{Cu}^+$  n'est pas stable dans ces conditions. Par quelle réaction est-il détruit à l'électrode ?

b) Figurer sur un axe horizontal représentant les potentiels d'équilibre, en volts, les zones de stabilité de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}$ . On considérera que la zone de stabilité d'une espèce ionique en présence du  $\text{Cu}$  correspond à une concentration supérieure à l'unité. Pourquoi le cation  $\text{Cu}^+$  n'apparaît-il pas sur un tel diagramme ?

c) Montrer, d'après ce qui précède, que le cation  $\text{Cu}^+$  se dismute en solution aqueuse. Écrire la réaction et calculer sa constante d'équilibre,  $K_{\text{dismutation}}$ .

2° On introduit de l'ammoniac dans la solution du système défini au paragraphe 1°, a) et l'on note  $p\text{NH}_3$  le cologarithme décimal de sa concentration à l'équilibre. On négligera l'action de l'eau sur l'ammoniac. L'ammoniac forme, avec  $\text{Cu}^+$ , deux complexes de  $pK$  5,9 et 4,9. Parmi les six complexes que forme l'ammoniac avec  $\text{Cu}^{2+}$ , on supposera que la concentration d'ammoniac ajouté est telle qu'il suffit de n'en considérer que les deux premiers de  $pK$  4,3 et 3,5. On définit les  $pK$  des deux complexes successifs comme les logarithmes décimaux des constantes :

$$K_A = \frac{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]}{[\text{CuNH}_3^+]}, \quad \text{ou} \quad K'_A = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{CuNH}_3^{2+}]};$$

$$K_B = \frac{[\text{CuNH}_3^+][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}, \quad \text{ou} \quad K'_B = \frac{[\text{CuNH}_3^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}.$$

On considérera trois sortes de réaction mettant en équilibre deux espèces contenant du cuivre :

Type A : celles qui ne font intervenir que les échanges d'électrons à l'électrode.

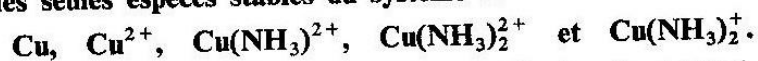
Type B : celles qui ne font intervenir que les échanges d'ammoniac en solution.

**Type C** : celles qui font conjointement intervenir des échanges d'électrons à l'électrode et d'ammoniac en solution.

La limite des stabilités relatives de deux espèces ioniques données sera définie par le fait que le rapport de leurs concentrations est égal à l'unité; celle qui concerne une espèce ionique et Cu par le fait que la concentration de l'espèce ionique est égale à l'unité.

a) Dans un plan E —  $p\text{NH}_3$ , montrer que les limites de stabilité relatives sont des droites horizontales pour les réactions de type A, verticales pour les réactions de type B et obliques pour les réactions de type C.

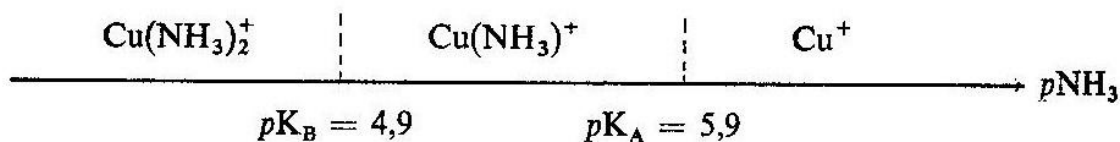
b) En généralisant les raisonnements effectués au 1°, montrer que les seules espèces stables du système sont



On tracera, dans un plan E —  $p\text{NH}_3$ , les limites de stabilité entre ces différentes espèces.

c) Quel est, en résumé, l'effet de l'addition d'ammoniac sur la stabilité du cuivre monovalent en solution aqueuse ?

d'où le diagramme suivant pour les complexes de  $\text{Cu}^+$  :



De la même façon, pour les complexes de  $\text{Cu}^{2+}$ , on obtiendra le diagramme suivant :

