

Réf: Chimie physique expérimentale

B. Fosset      C. Leprou  
A. Nasson      C. Mingotaud  
Hermann      p 174

#### 4.1.9. Stabilisation du degré d'oxydation (I) du cuivre par complexation : mise en évidence par polarographie

##### OBJECTIFS

Le degré d'oxydation (I) du cuivre peut être stabilisé en solution par complexation. L'étude polarographique permet de mettre en évidence ce phénomène par le changement de forme du polarogramme de réduction d'une solution de cuivre (II) en fonction de la quantité de ligand introduite.



##### MATÉRIEL

- 1 polarographe ⚠
- 1 électrode au calomel saturée
- 2 fioles jaugées de 250 ml
- 2 pipettes jaugées de 10 ml

##### PRODUITS

- sulfate de cuivre (II) pentahydraté,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- solution d'ammoniac concentré (à 20 %),  $\text{NH}_3$  ⚠
- perchlorate d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$
- solution de gélatine à 0,1 %

⚠ L'ammoniac est un gaz irritant et toxique dont la pression d'équilibre au-dessus d'une solution d'ammoniac concentrée est suffisante pour être dangereuse s'il est respiré : il faut travailler sous hotte.

⚠ Les vapeurs de mercure sont toxiques et la tension de vapeur saturante à température ambiante est au-delà du seuil limite autorisé ; le mercure liquide est donc à manipuler avec précaution et pour éviter le contact direct avec l'atmosphère et ralentir les échanges, on recouvre toujours le mercure avec de l'eau. Le mercure utilisé est récupéré et ne doit absolument pas être mis à l'évier.

##### MODE OPÉRATOIRE

1. *Préparations des solutions.* — Dans une fiole jaugée de 250 ml, introduire 0,125 g de sulfate de cuivre (II) pentahydraté ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol), 5,88 g de perchlorate d'ammonium ( $5 \cdot 10^{-2}$  mol), 10 ml d'une solution de gélatine à 0,1 % et compléter à 250 ml avec de l'eau. On obtient ainsi une solution, notée  $S_1$ , de concentration  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  en sulfate de cuivre (II) et  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  en perchlorate d'ammonium.

Dans une fiole jaugée de 250 ml introduire 0,125 g de sulfate de cuivre (II) pentahydraté ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol), 5,88 g de perchlorate d'ammonium ( $5 \cdot 10^{-2}$  mol), 10 ml d'une solution d'ammoniac à 20 %, 10 ml d'une solution de gélatine à 0,1 % et compléter avec de l'eau. La solution ainsi obtenue, notée  $S_2$ , est de concentration de l'ordre de  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  en ammoniac et identique à  $S_1$  pour les autres produits.

2. *Enregistrement des polarogrammes.* — Remplir la cellule du polarographe avec la solution  $S_1$ . Y faire barboter du diazote pendant environ une dizaine de minutes. Enregistrer le polarogramme entre  $+0,3 \text{ V/ECS}$  et  $-0,7 \text{ V/ECS}$ .

Procéder de la même façon avec la solution  $S_2$ . Enregistrer le polarogramme entre  $-0,1 \text{ V/ECS}$  et  $-0,7 \text{ V/ECS}$ .

#### RÉSULTATS

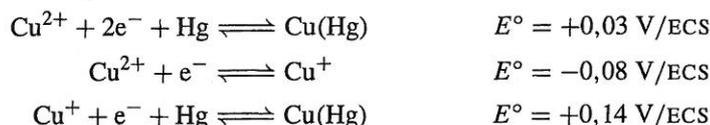
Le polarogramme de la solution  $S_1$  comporte une seule vague. Le potentiel de demi-vague est de  $+0,04 \text{ V/ECS}$ .

Le polarogramme de la solution  $S_2$  comporte deux vagues de même hauteur, dont les potentiels de demi-vague respectifs valent  $-0,21 \text{ V/ECS}$  et  $-0,49 \text{ V/ECS}$ , en bon accord avec la littérature : respectivement  $-0,21 \text{ V/ECS}$  et  $-0,51 \text{ V/ECS}$ .

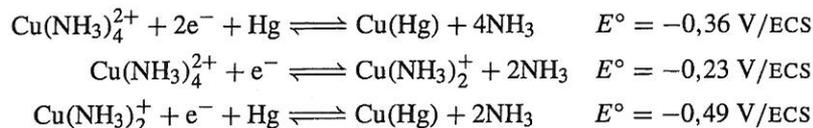
#### DISCUSSION

1. Lors de la réduction de la solution  $S_1$ , le cuivre (II) est réduit directement de cuivre (II) en cuivre(0). Dans la solution  $S_2$ , le cuivre (II) complexé par l'ammoniac est réduit en cuivre (I) puis en cuivre(0). En effet, les potentiels standard des couples mis en jeu ont les valeurs suivantes :

— en milieu non complexant :



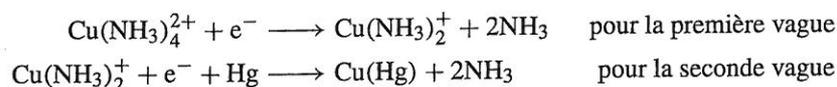
— en milieu ammoniacal :



On constate qu'en milieu non complexant le cuivre (I) est instable en milieu aqueux aux potentiels où le cuivre (II) est réduit en cuivre(0). En revanche le cuivre (I) complexé par l'ammoniac est stable.

L'existence des deux vagues de réduction sur le polarogramme de la solution  $S_2$  met en évidence la stabilisation du cuivre (I) par complexation.

2. Les deux vagues observées correspondent respectivement aux réactions électrochimiques suivantes :



Ces deux réductions sont monoélectroniques. Les deux potentiels standard étant assez éloignés et les réactions rédox suffisamment rapides, on peut observer les deux courants de palier, qui correspondent aux courants limites de diffusion-convection du cation  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . La première vague correspond à une réduction monoélectronique tandis que la deuxième vague correspond globalement à une réduction biélectronique : on observe donc une hauteur exactement double de la première vague pour le courant de palier à des potentiels inférieurs à  $-0,5 \text{ V/ECS}$  (les coefficients de diffusion des différents complexes sont à peu près identiques).

3. Les potentiels de demi-vague dépendent de la concentration en ammoniac de la solution (cf. § 4.1.5).

Pour des concentrations en ammoniac comprises entre  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  et  $1 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  prédomine mais pour des concentrations inférieures à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  il faut tenir compte aussi des ions  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_p^{2+}$  avec  $p = 1, 2, 3$ .

Pour le cuivre (I), l'ion  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  prédomine. La concentration de l'ion  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$  est toujours négligeable.

4. On peut également observer une double vague de réduction du cuivre (II) en stabilisant le cuivre (I) par la pyridine, les ions tartrate, citrate, chlorure... En revanche les complexes du cuivre (II) avec la glycine, l'éthylènediamine sont réduits directement en  $\text{Cu}(\text{Hg})$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

KOLTHOFF I.M. & LINGANE J.J., 1952, *Polarography volume I : Theoretical principles. Instrumentation and technique*. Interscience publishers.