

## EPREUVE

Chimie inorganique Chim3A – Session 2

Durée : 2 h 00

Aucun document autorisé – calculatrice autorisée

**La chimie du cuivre****I. Stabilisation du cuivre (I) par précipitation**

- I.1. Ecrire les demi-équations de réduction pour les couples  $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ .
- I.2. Déduire des données thermodynamiques à 25°C la réaction spontanée d'oxydoréduction résultante entre ces deux couples.
- I.3. Ecrire la relation entre la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction et la différence entre les potentiels standards des couples  $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ .
- I.4. Calculer la valeur de  $K$  et conclure.
- I.5. Comparer les réponses faites en I.2. et I.4. et discuter.
- I.6. Les ions cuivre (I) forment avec les ions iodure  $\text{I}^-$  le précipité  $\text{CuI}_{(s)}$ . Ecrire l'équilibre de solubilité correspondant.
- I.7. Ecrire les demi-équations de réduction pour les couples  $\text{CuI}_{(s)}/\text{Cu}_{(s)}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}$ .
- I.8. En déduire la relation de Nernst pour les couples  $\text{CuI}_{(s)}/\text{Cu}_{(s)}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}$ .
- I.9. Exprimer le potentiel standard  $E^\circ_{\text{CuI}_{(s)}/\text{Cu}_{(s)}}$  du couple  $\text{CuI}_{(s)}/\text{Cu}_{(s)}$  en fonction de  $\text{p}K_s(\text{CuI})$  et du potentiel standard  $E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}}$  du couple  $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$ .
- I.10. Exprimer également le potentiel standard  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}}$  du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}$  en fonction de  $\text{p}K_s(\text{CuI})$  et du potentiel standard  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$  du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ .
- I.11. Calculer  $E^\circ_{\text{CuI}_{(s)}/\text{Cu}_{(s)}}$  et  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}}$  et expliquer comment les ions iodures stabilisent les ions cuivre (I).

**II. Propriétés acido-basiques du cuivre (II)**

II.1. Ecrire l'équilibre acido-basique du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuOH}^+$  et calculer le pH d'une solution aqueuse contenant 0,01 mol/L d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

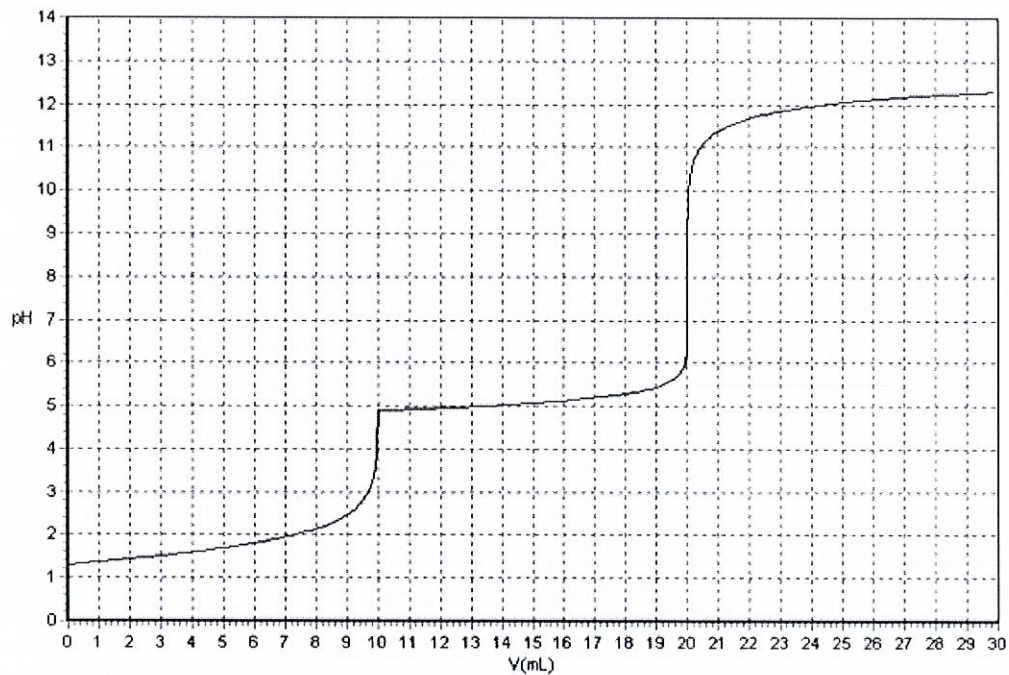
Lorsqu'on augmente le pH, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  peut donner un précipité de  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ .

II.2. Calculer le pH de début de précipitation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  dans la solution aqueuse contenant 0,01 mol/L d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

II.3. Déduire des deux questions précédentes quelle est l'espèce cuivrée dissoute majoritairement présente lorsque  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  commence à précipiter ?

Dans la suite du problème, on néglige de fait l'acidité de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et donc l'existence de l'espèce  $\text{CuOH}^+$ .

On réalise le dosage pH-métrique de 10 mL d'une solution contenant de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  et des ions cuivre II ( $\text{Cu}^{2+}$ ) par une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  à 0,10 mol/L. La courbe du dosage est visualisée ci-dessous.



II.4. A partir du bilan des espèces présentes en solution, écrire les équations bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce dosage et calculer leur constante d'équilibre.

II.5. Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes ? Justifier.

II.6. Calculer la concentration en acide nitrique et la concentration en ions cuivre II de la solution.

II.7. Déterminer graphiquement la valeur du produit de solubilité de  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ .

Données à 25°C :

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{s})} = 0,52 \text{ V/ENH} \quad E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16 \text{ V/ENH}$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad F = 96500 \text{ C}$$

$$\text{p}K_s(\text{CuI}) = 11,96 \quad \text{p}K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 19,7$$

$$\text{p}K_a(\text{Cu}^{2+}/\text{CuOH}^+) = 7,2$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} : \frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$$