

# Etude cinétique de la complexation du cuivre en milieu hydrogénocarbonate par électrochimie

Kinetic study of copper complexation  
in hydrogenocarbonate solutions  
by electrochemical approaches

A. CASTETBON<sup>1</sup>, Martine CORRALÉS<sup>1</sup>, Martine POTIN-GAUTIER<sup>1</sup> et M. ASTRUC<sup>1</sup>

Reçu le 28 juillet 1988, accepté le 14 novembre 1990\*.

## RÉSUMÉ

La détermination de la capacité complexante des eaux naturelles est généralement effectuée par titrage ampérométrique du cuivre à pH fixé. Beaucoup, sinon tous les tampons classiques utilisés perturbent les études de spéciation du cuivre par formation de complexes peu stables. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la complexation du cuivre par les ions carbonates généralement présents dans les eaux naturelles. Afin de mener à bien notre étude, nous avons mesuré, dans un milieu synthétique de force ionique et pH contrôlés ( $\text{KNO}_3$ , 0,02 M +  $\text{NaHCO}_3$ ,  $2,38 \cdot 10^{-3}$  M) toutes les constantes des divers équilibres prévisibles : produits de solubilité de l'hydroxyde de cuivre  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et de la malachite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , constante de formation du carbonate de cuivre dissous  $\text{CuCO}_3^0$ . A des valeurs de pH suffisamment faibles, la formation du complexe  $\text{CuOH}^+$  peut être négligée. Les trois autres réactions ont été suivies grâce aux mesures combinées, d'une part du pH et, d'autre part, de l'activité en ion  $\text{Cu}^{2+}$  libre ou hydraté par ionométrie. Compte tenu des propriétés acido-basiques des diverses espèces, les mesures ont été effectuées à divers pH compris entre 5,5 et 8. Le complexe  $\text{CuCO}_3^0$  étant l'espèce majoritaire dans ces solutions, sa labilité, pouvant perturber fortement les déterminations des capacités complexantes par titrage ampérométrique, a été étudiée par diverses méthodes électrochimiques. La polarographie à tension sinusoïdale surimposée (AC) a indiqué une réduction rapide du cuivre (II) sur électrode de mercure. Deux vagues ont été obtenues en voltampérométrie sur électrode tournante à disque de platine (RDE), ce dédoublement étant d'origine cinétique compte tenu de l'évolution de ces vagues avec la température. Une estimation des valeurs des constantes de vitesse de formation  $k_f$  et de dissociation  $k_d$ , a permis de montrer la rapidité des réactions mises en jeu et la labilité du complexe  $\text{CuCO}_3^0$ .

**Mots clés :** carbonates, cuivre, complexation, ISE, RDE, DC, AC.

1. Laboratoire de Chimie Analytique, CURS, Université de Pau, Avenue de l'Université - 64000 Pau - France.

\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 décembre 1991.

## SUMMARY

The determination of the complexing capacity of natural waters by amperometric copper (II) titrations must be made in pH-buffered solutions. Most if not all of classical buffers influence copper speciation through the formation of weak complexes. This paper deals with an attempt to use the naturally occurring hydrogenocarbonate buffer. A detailed study of copper (II) chemistry in synthetic solutions at controlled ionic strength and pH (0.02 mol.l<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub>, 2.38 mol.l<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>, controlled Pco<sub>2</sub>) was carried out. In these solutions copper (II) chemistry may involve precipitation of copper hydroxide Cu(OH)<sub>2</sub>, copper hydroxycarbonate Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (malachite) and formation of the soluble complexes CuCO<sub>3</sub><sup>0</sup> and CuOH<sup>+</sup>. At low enough values of pH CuOH<sup>+</sup> formation may be neglected. The three other reactions are studied using copper ionometry with a specific electrode and equilibrium constants determined in the 5.5 to 8.0 pH range. As CuCO<sub>3</sub><sup>0</sup> is a major species in these solutions its lability is of major concern for the validity of the amperometric determination of the complexing capacity by copper (II) titration and has been studied by several electrochemical approaches. AC polarography indicated a rapid reduction of copper (II) on the mercury electrode. Two waves were obtained for the deposition of copper (II) by voltamperometry with a rotated platinum disk electrode (RDE) presenting the characteristics of a kinetic control. However the values of the forward (k<sub>f</sub>) and backward (k<sub>b</sub>) reaction rate constants for CuCO<sub>3</sub><sup>0</sup> formation or dissociation seem too high for a precise determination.

**Key-words :** *hydrogenocarbonate, copper, complexation, ISE, RDE, DC, AC.*

## 1 - INTRODUCTION

Plusieurs études récentes ont montré que l'effet toxique des métaux lourds sur la vie aquatique est gouverné par l'ion libre hydraté et par les complexes labiles (FLORENCE et BATLEY, 1980 ; FLORENCE, 1982 et 1983 ; ASTRUC et PINEL, 1985 ; TURNER, 1985). Les complexes stables ou les formes associées aux particules colloïdales sont généralement reconnus peu ou non toxiques. La matière organique participant à la formation de tels complexes avec les métaux lourds et particulièrement le cuivre, joue de ce fait un rôle fondamental (HART, 1981 ; BATLEY, 1983 ; EL MEDNAOUI, 1986).

Dans les eaux douces, le cuivre est essentiellement engagé dans des complexes de type organique, le plus souvent non labiles (avec des acides humiques ou fulviques) et de type inorganique, le plus souvent labiles ou quasi-labiles (avec OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ...) (MERICAM et ASTRUC, 1979 ; FLORENCE, 1982). L'espèce CuCO<sub>3</sub><sup>0</sup> prépondérante dans la majorité des cas, représente plus de 90 % du cuivre inorganique (FLORENCE et BATLEY, 1980 ; FLORENCE, 1982). MAGNUSON *et al.* (1979), ont montré que ce complexe ne présente pas d'effets toxiques sur des organismes tels que *Daphnia Magna* bien que les études électrochimiques de spéciation le classent habituellement parmi les espèces « ASV-labiles » au même titre que l'ion libre hydraté, ce qui laisserait supposer son appartenance à la fraction biodisponible (DAVISON et

WHITFIELD, 1977). Nous avons donc choisi d'étudier ce complexe afin de savoir notamment si sa formation pouvait induire une diminution de la toxicité du cuivre dans une eau naturelle pauvre en matière organique.

Toutefois, l'analyse *in-situ* se révélant souvent trop compliquée (MERICAM et ASTRUC, 1979), ce travail est réalisé en milieu carbonaté synthétique reproduisant les conditions des eaux douces tant sur le plan du pH que des concentrations en espèces carbonatées (STIFF, 1971 ; STELLA et GANZERLI-VALENTINI, 1979).

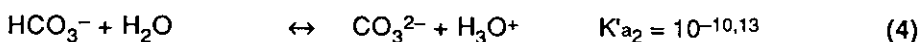
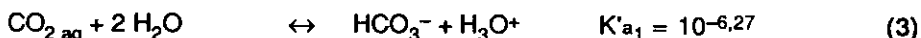
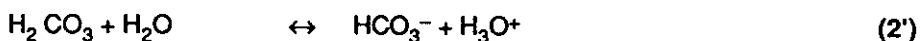
Les résultats présentés ici concernent essentiellement l'étude cinétique de l'équilibre  $\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CuCO}_3^0$ . C'est le point de départ d'un travail réalisé par polarographie impulsométrique de redissolution anodique (abréviation anglaise : DPASV), consacré à l'étude du devenir d'ajouts de cuivre en milieu carbonaté en l'absence d'acides humiques et à son application à la mesure des capacités complexantes des eaux en milieu carbonaté.

Pour reproduire les conditions des eaux douces naturelles, où la concentration des ions hydrogénocarbonates est le plus souvent comprise entre  $10^{-3}$  M et  $5,10^{-3}$  M et le pH dans la gamme 6,5 à 8,5 (STIFF, 1971), nous avons choisi une solution carbonatée dans laquelle la régulation du pH est aisée et précise, sans ajout de tampon à effet complexant inopportun. Cette solution, constituée d'hydrogénocarbonate de sodium en milieu nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$  0,02 M +  $\text{NaHCO}_3$   $2,38.10^{-3}$  M) est telle que le système carbonique joue le rôle de tampon de pH. Elle est baptisée par la suite milieu M. L'utilisation d'un dégazage isoxique (mélange  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  en proportions ajustables) permet de stabiliser à  $\pm 0,05$  le pH de cette solution et d'en éliminer l'oxygène dissous sans affecter la concentration en hydrogénocarbonate ni la force ionique (LECOMTE *et al.*, 1981 ; LIVANSKY, 1985).

## 2 - HYPOTHÈSES DE TRAVAIL

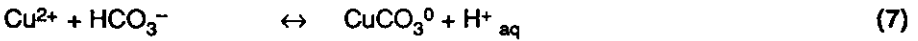
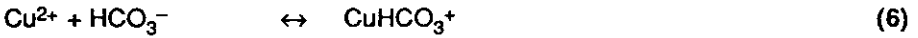
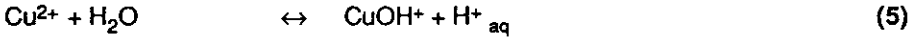
Les divers équilibres chimiques intervenant dans le milieu M lors d'ajouts de cuivre sont :

– *Système carbonique* (WHITFIELD, 1974 ; PAGENKOPF, 1978)



Nous avons déterminé les valeurs des constantes des équilibres (3) et (4) dans le milieu M compte tenu de sa force ionique  $I = 2,24 \cdot 10^{-2}$  M (CORRALÈS, 1987). L'essentiel des espèces carbonatées est sous forme  $\text{HCO}_3^-$  aux pH qui nous intéressent.

– *Réaction de complexation* : de plusieurs types, elles mettent essentiellement en jeu les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  (STIFF, 1971 ; CORRALÈS, 1987).



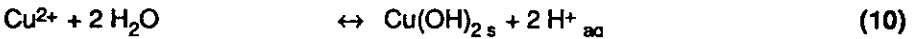
A partir des études de STIFF (1971) et d'autres auteurs (SYMES et KESTER, 1985) sur ces équilibres nous pouvons montrer que les espèces  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{CuHCO}_3^+$  ainsi que le complexe 1-2  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  peuvent être négligés dans des conditions de travail telles que les nôtres. Nous considérerons donc que les seules espèces solubles du cuivre rencontrées dans le milieu M sont  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{CuCO}_3^0$ .

On peut donc écrire :

$$\text{Cu}_T = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuCO}_3^0]$$

$$\text{CO}_3_T = [\text{CuCO}_3^0] + [\text{CO}_2]_{\text{aq}} + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

– *Réactions de précipitation* : les deux solides dont la formation est possible en milieu carbonaté, sont l'hydroxyde de cuivre et la malachite (SCAIFE, 1957 ; STIFF, 1971).



Les titrages que nous avons réalisés à 20 °C pour des forces ioniques comprises entre 0,05 M et 0,1 M (CORRALÈS, 1987) conduisent aux valeurs des produits de solubilité dans le milieu M de :

$$K'_{s1} = (\text{Cu}^{2+}) (\text{OH}^-)^2 = 2 \cdot 10^{-19}$$

$$K'_{s2} = (\text{Cu}^{2+})^2 (\text{OH}^-)^2 (\text{CO}_3^{2-}) = 3 \cdot 10^{-30}$$

Nous avons pu montrer ainsi que les concentrations en cuivre que nous utilisons sont bien en dessous du seuil de précipitation de ces deux solides.

### 3 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

#### *Produits*

Tous les réactifs utilisés sont de qualité Suprapure MERCK et l'eau produite par un dispositif Millipore (Milli Ro-Milli Q). Le dégazage et la stabilisation du pH en milieu hydrogénocarbonate sont assurés par bullage d'un mélange d'azote U AIR LIQUIDE et de gaz carbonique N 48 AIR LIQUIDE en proportions ajustées.

#### *Appareillage*

##### *Electrode spécifique (ISE)*

La détermination des concentrations en cuivre libre est effectuée à l'aide d'un ionomètre ORION 701 A combiné à une électrode spécifique au cuivre ORION 94-29 A et une électrode de référence Ag/AgCl simple jonction ORION 90-01. L'électrode au cuivre présente une réponse linéaire pour des activités en  $\text{Cu}^{2+}$  supérieures à  $10^{-7}$  M. Les mesures sont réalisées sur des volumes d'échantillon de 100 ml dans une cellule en polyéthylène à l'abri de la lumière, à 20 °C et sous agitation. Un équilibrage de 15 mn, après chaque ajout de cuivre, est nécessaire à la stabilisation du potentiel de l'électrode.

##### *Voltampérométrie sur électrode à disque tournant (RDE)*

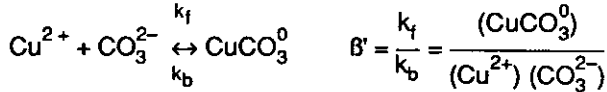
Les mesures sont effectuées avec un potentiostat TACUSSEL PRT 500 LC muni d'un enregistreur TACUSSEL EPL 1 et d'un montage à trois électrodes : ECS, platine, disque de platine tournant EDI TACUSSEL de diamètre égal à 2 mm reliées à une unité électronique d'asservissement CONTROVIT. Les voltammogrammes sont tracés en solutions  $\text{KNO}_3$  0,02 M à pH = 5 et  $\text{NaHCO}_3$  0,34 M + HCl 0,025 M afin d'étudier spécifiquement le complexe  $\text{CuCO}_3^0$  sans précipitation de la malachite (DE ZOUBOV *et al.*, 1965).

Un dégazage de 30 mn est réalisé à  $\text{N}_2$  dans le premier cas et à  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  dans le second cas, avec une concentration en cuivre de  $2 \cdot 10^{-4}$  M, les potentiels initial et final de +0,3 V et -0,4 V, la vitesse de balayage de 2,5 mV.s<sup>-1</sup> et la vitesse de rotation de l'électrode variable de 100 à 5 000 tr.mn<sup>-1</sup>.

### 4 - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### 4.1 Mesure Ionométrique de la constante conditionnelle $B'_{\text{CuCO}_3^0}$

La détermination ionométrique de  $B'_{\text{CuCO}_3^0}$  a déjà fait l'objet de travaux (STIFF, 1971 ; SUNDA et HANSON, 1979).



L'électrode ORION est préalablement calibrée pour une gamme de concentrations en cuivre allant de  $10^{-8}$  M à  $10^{-2}$  M en milieu  $\text{KNO}_3$  0,02 M dont le pH est amené à 5 par ajout d'acide nitrique dans lequel on peut considérer que l'intégralité du cuivre est sous forme  $\text{Cu}^{2+}$ . A ce pH,  $\text{CuOH}^+$  ne représente que 0,3 % du cuivre total (CORRALÈS, 1987). Nous mesurons alors le potentiel d'une solution A de cuivre ( $\text{CuSO}_4$   $2.10^{-4}$  M dans  $\text{KNO}_3$  0,02 M à pH = 5) avant et après ajout d'une solution B équimolaire de carbonates ( $\text{K}_2\text{CO}_3$   $2.10^{-4}$  M dans  $\text{KNO}_3$  0,02 M à pH = 5). La moyenne des résultats obtenus sur six essais consécutifs, conduit à la valeur de  $\beta'$  :  $(6,6 \pm 0,1)10^6$  à 20 °C qui est comparée dans le tableau 1 aux valeurs de la littérature.

Tableau 1 Constantes de stabilité du complexe  $\text{CuCO}_3^0$  mesurées par électrode spécifique

Table 1 Stability constants of the complexe  $\text{CuCO}_3^0$  determined with an ion selective electrode (ISE)

Auteurs	$\beta' \text{ CuCO}_3^0$	Force Ionique (M)
STIFF (1971)	$6,30.10^6$	$\rightarrow 0$
SUNDA et HANSON (1979)	$5,50.10^6$	$\rightarrow 0$
Ce travail	$6,6.10^6$	$2.10^{-2}$

Notre résultat se situe convenablement par rapport aux autres ; nous l'utiliserons dans tous nos calculs ultérieurs.

#### 4.2 Effet du pH

L'effet du pH sur l'équilibre (9) est étudié par ionométrie en milieu M dans la gamme de pH 6 à 8, pH fixé par dégazage isoxique pour une série d'ajouts de cuivre de  $10^{-6}$  M à  $10^{-5}$  M. Une série d'ajouts identiques effectuée dans un milieu  $\text{KNO}_3$  0,02 M acidifié à pH = 5 par  $\text{HNO}_3$  a servi de référence, le cuivre étant libre à ce pH, pour évaluer les concentrations de  $\text{CuCO}_3^0$ .

Les points représentant les valeurs du potentiel en fonction du logarithme des concentrations en cuivre ajouté s'organisent, pour tous les pH étudiés, selon une droite dont la pente est voisine de la valeur théorique. Afin de comparer l'ensemble des résultats, nous avons transformé les potentiels en termes de concentrations en utilisant la droite de référence tracée en milieu  $\text{KNO}_3$  à pH = 5 (CORRALÈS, 1987). Ces résultats sont représentés sur la figure 1.

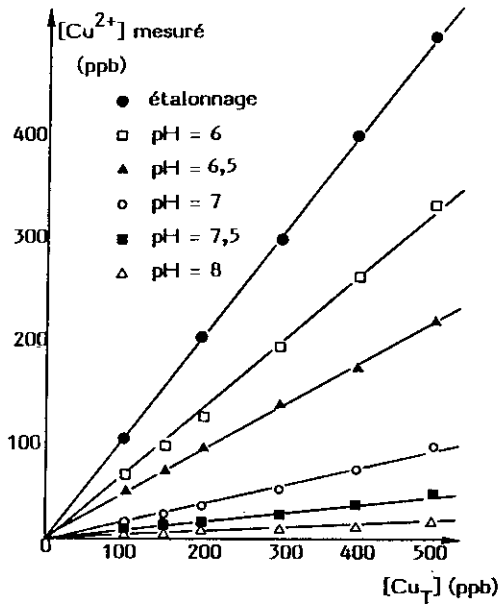


Figure 1 Evolution des concentrations en cuivre libre en milieu carbonaté M à différents pH

*Free Cu concentrations in carbonate solutions (M) as a function of different pH levels*

L'étude de la complexation du cuivre par le ligand  $\text{CO}_3^{2-}$ , tant sur le plan cinétique que sur le plan de l'influence des techniques électrochimiques telles que la DPASV devra donc être réalisée pour des pH égaux à 7,5 afin de minimiser la part de cation métallique libre.

### 4.3 Etude du comportement à l'électrode du complexe $\text{CuCO}_3^0$

#### 4.3.1 Polarographies classique et à tension sinusoïdale surimposée

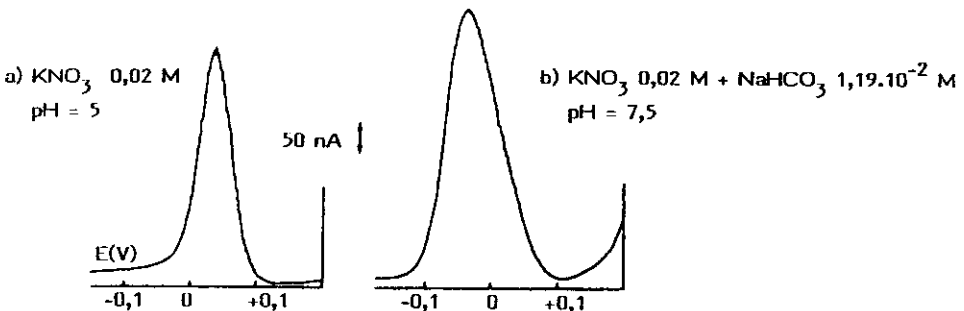


Figure 2 Polarogrammes point par point obtenus par polarographie classique ;  $[\text{Cu}_T] = 10^{-4} \text{ M}$

*D.C. polarograms obtained step by step ;  $[\text{Cu}_T] = 10^{-4} \text{ M}$*

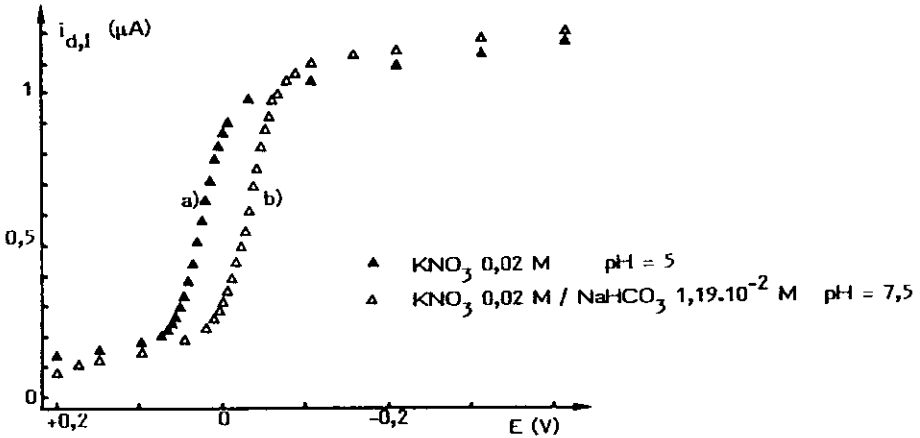


Figure 2' Polarogrammes obtenus en ACP ; [Cu<sub>T</sub>] = 10<sup>-4</sup> M.  
 ACP polarograms obtained ; [Cu<sub>T</sub>] = 10<sup>-4</sup> M.

En polarographie classique, pour Cu<sup>2+</sup>, en milieu KNO<sub>3</sub> 0,02 M une seule vague dont la forme traduit une réaction rapide à 2 e<sup>-</sup> est obtenue (fig. 2a). La constante de vitesse électrochimique a été déterminée à partir de la relation de Matsuda (BREYER et BAUER, 1963 ; MATSUDA, 1958) en exploitant la variation de la cotangente de l'angle de phase ψ avec la racine carrée de la pulsation angulaire ω en polarographie à tension sinusoïdale surimposée.

$$\cotg \psi = 1 + \frac{1}{k_e^0} \frac{(2wD)^{1/2}}{\left[ \left(\frac{a}{\beta}\right)^{-\alpha} + \left(\frac{a}{\beta}\right)^{\beta} \right]}$$

- D : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)
  - α : coefficient de transfert de la réaction de réduction
  - β : coefficient de transfert de la réaction inverse (α + β = 1)
  - k<sub>e</sub><sup>0</sup> : constante de vitesse standard de la réaction électrochimique (cm.s<sup>-1</sup>)
- La valeur calculée de k<sub>e</sub><sup>0</sup> est de l'ordre de 1,6.10<sup>-2</sup> cm.s<sup>-1</sup> (fig. 2a' et b).

En milieu complexant choisi de manière à ce que la totalité du cuivre soit complexé (KNO<sub>3</sub>, 0,02 M, NaHCO<sub>3</sub> 1,19.10<sup>-2</sup> M ; pH = 7,5) une seule vague de réduction est obtenue en polarographie classique (fig. 2b) semblable à la précédente et décalée vers les potentiels négatifs comme le prévoit l'équation de Lingane (HEYROVSKI, 1966) :

$$(E_{1/2})_{CuCO_3^0} (E_{1/2})_{Cu^{2+}} = \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{D_{CuCO_3^0}}{D_{Cu^{2+}}}} - \frac{RT}{2F} \ln b'_{CuCO_3^0} \frac{RT}{2F} \ln [CO_3^{2-}] \text{ excès}$$



Dans notre cas  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{excès}}$  est égal à  $5.10^{-5}$  M et nous permet de calculer  $B'$  que l'on trouve égale à  $10^{6.7}$ . C'est donc bien le cuivre libre qui se réduit à l'électrode, la dissociation de  $\text{CuCO}_3^0$  étant suffisamment rapide pour s'effectuer totalement durant le temps de la mesure. En effet, la polarographie classique est malgré tout une technique relativement lente où les espèces sont en contact avec l'électrode durant une ou plusieurs secondes.

Une autre différence avec la précédente vague se situe au niveau du courant de diffusion limite un peu plus important dans le milieu complexant. Cette observation est confirmée par le tracé des polarogrammes à tension sinusoïdale surimposée (fig. 2' a et b), la hauteur des signaux enregistrés étant affectée par des réactions chimiques se produisant à l'électrode en raison de la présence du complexe.

### 4.3.2 Voltampérométrie sur électrode tournante à disque de platine

Comme en polarographie classique nous avons mené un travail comparatif sur le cation libre et le cation complexé. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour la mesure des paramètres cinétiques chimiques des divers processus. En effet, le degré de labilité d'un complexe peut déterminer son agressivité vis-à-vis du milieu naturel mais aussi peut permettre d'expliquer les différences observées dans les différentes techniques.

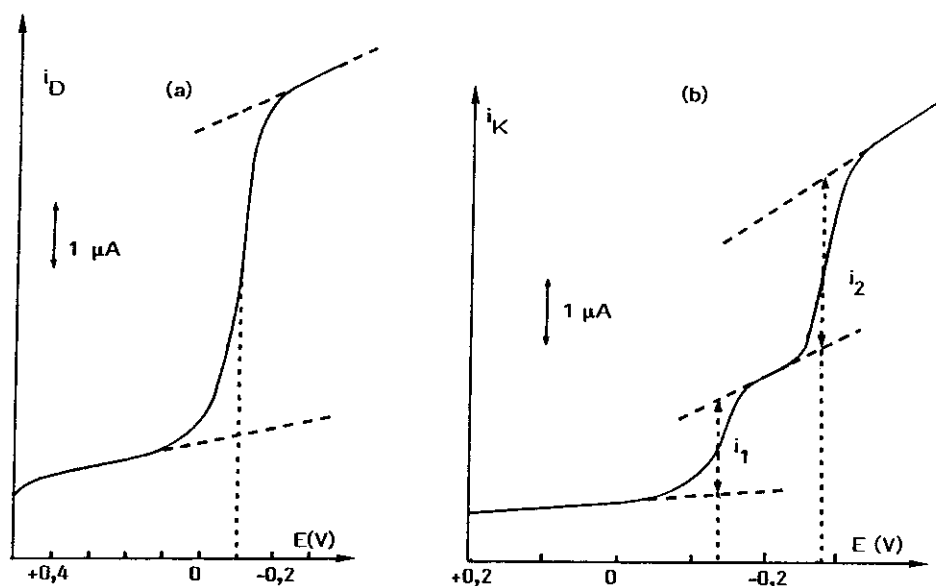


Figure 3 Voltammogrammes en RDE ( $N = 1\ 200$  rpm)

RDE voltammograms – rotation rate = 1 200 rpm

(a)  $[\text{Cu}^{2+}] = 2.10^{-4}$  M dans  $\text{KNO}_3$

0,02 M ; pH = 5 ; 20 °C

$[\text{Cu}^{2+}] = 2.10^{-4}$  M in  $\text{KNO}_3$

0,02 M ; pH = 5 ; 20 °C

(b)  $[\text{Cu}_I] = 2.10^{-4}$  M dans  $\text{NaHCO}_3$

0,34 M + HCl 0,025 M ; pH = 7,5 ; 20 °C

$[\text{Cu}_I] = 2.10^{-4}$  M in  $\text{NaHCO}_3$

0,34 M + HCl 0,025 M ; pH = 7,5 ; 20 °C

En ce qui concerne le cuivre libre, l'application de la loi reliant le courant enregistré à la concentration de l'espèce, tirée de la théorie de LEVICH (1962), montre que deux électrons sont échangés lors de la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  à l'électrode (fig. 3a).

Le potentiel de demi vague est égal à  $-0,100$  V/ECS. Ce potentiel est indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode dans une gamme comprise entre 100 et 2 000 tours par minute. De plus, le courant de diffusion limite varie linéairement avec  $\omega^{1/2}$  (tableau 2) montrant l'absence de tout phénomène secondaire.

Tableau 2 Evolution du courant  $i_D$  avec la vitesse de rotation de l'électrode.

Table 2  $i_D$  current as a function of electrode rotation rate.

N (tr.mn <sup>-1</sup> )	$\omega^{1/2}$	$i_D$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_{1/2}$ /ECS (mV)
80	2,89	0,75 $\pm$ 0,04	- 105 $\pm$ 5
161	4,10	1,38	- 110
261	5,23	1,70	- 115
321	5,80	1,90	- 105
545	7,55	2,40	- 110
818	9,25	2,8 $\pm$ 0,1	- 90
1 092	10,69	3,4	- 100
1 851	13,92	4,1	- 105
2 251	15,35	5,0	- 100

Une étude en cellule thermostatée effectuée entre 20 °C et 40 °C a montré une augmentation moyenne de 3 % par degré du courant de diffusion limite avec la température.

Dans le cas du milieu complexant deux vagues sont obtenues et ce, quelle que soit la vitesse de rotation (fig. 3b).

La première vague se situe aux environs de  $-0,13$  V/ECS et la deuxième est décalée de 130 mV vers les potentiels négatifs. Le rapport des hauteurs de vague est indépendant de la vitesse de rotation (tableau 3).

L'étude de l'influence de la température, menée jusqu'à 40 °C, montre une variation du courant limite de la 1<sup>re</sup> vague d'environ 10 % par degré. Ceci confirme la présence de réactions chimiques intervenant à l'électrode. Le rapport entre les 2 vagues passe de 0,5 à 20 °C à 0,8 à 40 °C.

Contrairement à la polarographie classique le temps de contact entre  $\text{CuCO}_3^0$  et l'électrode est petit ne permettant pas la dissociation complète du complexe.

On peut donc attribuer la 1<sup>re</sup> vague à la réduction du  $\text{Cu}^{2+}$  provenant de la décomposition de  $\text{CuCO}_3^0$ , cette décomposition étant d'autant plus rapide que la température est élevée, provoquant la forte augmentation observée.

La 2<sup>e</sup> vague peut correspondre à la réduction de  $\text{CuCO}_3^0$  restant.

Tableau 3 Evolution des courants  $i_K$  avec la vitesse de rotation de l'électrode.Table 3  $i_K$  current as a function of electrode rotation rate.

N (tr.mn <sup>-1</sup> )	$\omega^{1/2}$	Vague I		Vague II	
		$i_{K1}$ ( $\mu A$ )	$E_{1/2}/ECS$ (mV)	$i_{K2}$ ( $\mu A$ )	$E_{1/2}/ECS$ (mV)
80	2,89	0,28 $\pm$ 0,04	-140 $\pm$ 5	0,48 $\pm$ 0,04	-265 $\pm$ 5
261	5,23	0,60	-135	1,08	-260
545	7,55	0,90	-135	1,68	-265
818	9,25	1,21	-130	2,09	-270
1091	10,69	1,3 $\pm$ 0,1	-135	2,4 $\pm$ 0,1	-275
1852	13,92	2,0	-140	3,2	-280
2778	17,05	2,3	-135	4,0	-265
4629	22,01	2,7	-135	5,3	-260

Deux arguments permettent cette attribution :

- l'augmentation du rapport des hauteurs de vague avec la température,
- la somme des deux hauteurs de vague pratiquement égale à celle de la vague unique du cuivre en milieu  $KNO_3$ , 0,02 M, chacune d'entr'elles variant linéairement avec la racine carrée de la vitesse angulaire du disque  $\omega^{1/2}$ .

Le fait que la variation de la vitesse de rotation de l'électrode ne change pas le rapport des hauteurs des deux vagues en milieu complexant montre que nous sommes dans un cas limite décrit par LEVICH (1962). En effet, lorsque la réaction chimique est très rapide, l'épaisseur de la couche cinétique  $\delta_K$  reste petite devant celle de la couche de diffusion,  $\delta$ , dans tout le domaine de vitesse de rotation accessible. Selon LEVICH, le courant limite de la vague, dans le cas d'une réaction chimique précédant la réaction électrochimique en présence d'un excès de ligand libre, le courant cinétique est donné par :

$$i = \frac{nFADC}{1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} + B' [L] \left( \frac{D}{k_f [L] + k_b} \right)^{1/2}}$$

avec

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$$

$$\delta_K = (k_f [L] + k_b)^{1/2}$$

D coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$\nu$  viscosité cinématique (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$\omega$  vitesse angulaire du disque (rad.s<sup>-1</sup>)

[L] concentration en ligand (M)

A surface de l'électrode (cm<sup>2</sup>)

Le tracé des variations du courant limite de la première vague  $i_{K1}$  en fonction de  $\omega^{1/2}$  donne une droite présentant une ordonnée à l'origine légèrement négative (-0,06  $\mu A$ ). Afin de pousser plus avant l'interprétation, nous avons retracé les courbes  $i = f(\omega^{1/2})$  à partir des valeurs de courant

corrigées de cette composante. Les droites obtenues aussi bien directes ( $i = f(\omega^{1/2})$ ) qu'inverses ( $i^{-1} = f(\omega^{-1/2})$ ) ne présentent pas d'ordonnée à l'origine significative permettant le calcul précis des constantes de vitesse. On ne peut ainsi donner qu'une valeur limite de ces constantes en donnant à l'ordonnée à l'origine la plus petite valeur significative correspondant à notre précision.

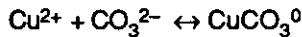
$$k_b \geq 3,38 \text{ s}^{-1}$$

$$k_f \geq 2,2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ces valeurs élevées, aussi bien de  $k_f$  que de  $k_b$ , nous permettent de conclure à la formation immédiate du complexe et à sa labilité à l'électrode. Le courant de réduction ne sera donc jamais limité par la disponibilité en espèces électroactives.

## 5 - CONCLUSION

Ce travail a permis de mieux connaître l'équilibre



en milieu carbonaté synthétique reproduisant les conditions des eaux douces naturelles. Nous avons,

– d'une part, déterminé les divers paramètres inhérents au ligand  $\text{CO}_3^{2-}$  vis-à-vis de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  :

• détermination de la constante conditionnelle de formation du complexe,

• évolution des espèces  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{CuCO}_3^0$  en milieu carbonaté en fonction du pH par ISE, montrant que plus le pH est acide et plus la proportion de cuivre libre augmente (64 % à pH = 6,3 % à pH = 8).

– d'autre part, réalisé une étude cinétique de l'équilibre considéré montrant la rapidité des réactions mises en jeu.

Une autre étude réalisée par polarographie à tension sinusoïdale surimposée et polarographie classique nous a permis d'estimer les constantes de vitesse électrochimiques des systèmes  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$  et  $\text{CuCO}_3^0/\text{Cu}(\text{Hg})$ . Nous avons montré que les deux systèmes sont rapides et donc que l'échange électronique entre l'espèce dissoute et l'électrode n'est pas limitant. La connaissance de la formation de l'espèce  $\text{CuCO}_3^0$  en milieu aqueux permettra de mieux cerner son influence sur les mesures de capacité complexante réalisées en eaux douces naturelles.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADAMS R.N., 1969. *Electrochemistry at solid electrodes*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- ASTRUC M., PINEL R., 1985. La spéciation des éléments en traces dans les systèmes aquatiques. *Actualité chim.*, 5, 29-35.
- BATLEY G.E., 1983. The current status of trace element speciation studies. In Lepard G.C. Ed., Plenum Press, New York, 17.
- BILINSKI H., HUSTON R., STUMM W., 1976. Determination of the stability constants of some hydroxo and carbonate complexes of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) in dilute aqueous solutions by anodic stripping voltammetry and differential pulse polarography. *Analyt. Chim. Acta*, 84, 157-164.
- BRESNAHAN W.T., GRANT C.L., WEBER J.H., 1978. Stability constants for the complexation of copper (II) ions with water and soil fulvic acids measured by an ion-selective electrode. *Analyt. Chem.*, 50 (12), 1675-1679.
- BREYER B., BAUER H.H., 1963. *Alternating current polarography and tensammetry*. Interscience Publishers, New York, London.
- CORRALÈS M., 1987. Contribution à l'étude électrochimique du cuivre en milieu hydrogénocarbonate. Thèse du 3<sup>e</sup> cycle, Pau.
- DAVISON W., 1978. Defining the electroanalytically measured species in a natural water sample. *J. Electroanalyt. Chem.*, 87, 395-404.
- EL MEDNAOUI H., 1986. Contribution à l'étude du comportement du cuivre en milieu marin côtier. Aspects chimiques de la bioturbation de l'interface eau-sédiment par le gastéropode *Hydrobia Ulvae*. Thèse d'Etat, Pau.
- FLORENCE T.M., BATLEY G.E., 1980. Chemical speciation in natural waters. *CRC Crit. Rev., Analyt. Chem.*, 9, 219-296.
- FLORENCE T.M., 1982. The speciation of trace elements in waters. *Talanta*, 29, 345-364.
- FLORENCE T.M., 1983. Trace element speciation and aquatic toxicology. *Analyt. Chem.*, 7, 162-166.
- HART B.T., 1981. Trace metal complexing capacity of natural waters : a review, *Envir. Technol. Letters*, 2, 95-110.
- HEYROVSKY J., KUTA J., 1966. *Principles of polarography*. Academic Press, New York.
- LECOMTE J., MERICAM P., ASTRUC A., ASTRUC M., 1981. Oxygen elimination in the direct polarographic determination of trace metals in natural waters. *Analyt. Chem.*, 53, 2372-2374.
- LEVICH V.G., 1962. *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice Hall, Inc.
- LIVANSKY K., 1985. Kinetics of pH equilibration in solutions of hydrogen carbonate during bubbling with a gas containing carbon dioxide. Collection Czechoslovak Chemistry Communication, 50, 553-558.
- MAGNUSON V.R., HARRIS D.K., SUN M.S., TAYLOR D.K., 1979. Relationships of activities of metal-ligand species to aquatic toxicity in chemical modeling in aqueous systems. Jenne E.A., *Amer. Chem. Soc.*, Washington D.C., 635.
- MATSUDA H., 1958. Zur theorie der wechelspannungs-polarographisch. *Z. Elektrochem.*, 62 (9), 977-989.
- MERICAM P., ASTRUC M., 1979. Mise au point sur l'état chimique des métaux lourds dans les eaux douces naturelles et l'eau de mer. 1<sup>re</sup> partie : espèces minérales dissoutes communément impliquées. *TSM L'eau*, 1, 33-39.
- PAGENKOPF G.K., 1978. *Introduction to natural water chemistry*. Environmental Science and Technology series, Marcel Dekker, Inc., vol. III.
- SCAIFE J.F., 1957. The solubility of malachite. *Canad. J. Chem.*, 35, 1332-1340.
- STELLA R., GANZERLI-VALENTINI M.T., 1979. Copper ion-selective electrode for determination of inorganic copper species in fresh waters. *Analyt. Chem.*, 51 (13), 2148-2151.
- STIFF M.J., 1971. Copper/Bicarbonate equilibria in solutions of bicarbonate ion at concentrations similar to those found in natural water. *Water Research*, 5, 171-176.

- STIFF M.J., 1971. The chemical states of copper in polluted fresh water and a scheme of analysis to differentiate them. *Water Research*, 5, 585-599.
- SUNDA W.C., HANSON P.J., 1979. Chemical speciation of copper in river water. In : E.A. Jenne (Editor), Chemical modeling in aqueous systems, ACS Symposium series n° 93, *Amer. Chem. Soc.*, Washington D.C., 147-180.
- SYMES J.L., KESTER D.R., 1985. Copper(II) interaction with carbonate species based on malachite solubility in perchlorate medium at the ionic strength of seawater. *Marine Chemistry*, 16, 189-211.
- TURNER D.R., 1985. *Relationships between biological availability and Chemical measurements*, in « Metals ions biological systems ». Sigel H., Ed., Marcel Dekker, New York, 18.
- WHITFIELD M., 1974. The ion-association model and the buffer capacity of the carbon dioxide system in seawater at 250 C and 1 atmosphere total pressure. *Limnology and Oceanography*, 19 (2), 235-248.
- ZOUBOV N. (de), VAN MUYLDER J., VAN LAER P. et POURBAIX M., 1965. The behavior of Cu in the presence of  $\text{NaHCO}_3$  solutions. Rapport Technique RT 133, CEFA/R 60, CEBELCOR, Brussels.