

Corrigé exercice de cours

CONSTRUCTION DU DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU CUIVRE

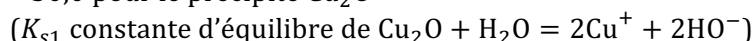
Données

On dispose des données suivantes :

$$E^{\circ}_1 = +0,52 \text{ V pour le couple } \text{Cu}^+/\text{Cu}$$

$$E^{\circ}_2 = +0,16 \text{ V pour le couple } \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$$

$$pK_{s1} = 30,0 \text{ pour le précipité } \text{Cu}_2\text{O}$$



$$pK_{s2} = 20,0 \text{ pour le précipité } \text{Cu}(\text{OH})_2$$

On doit également choisir une concentration de tracé. On prend, par exemple, $C_{tra} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pré-diagramme

On organise les espèces par nombre d'oxydation croissant. Cu_2O est un donneur de HO^- et existera donc pour les pH les plus élevés par rapport à l'accepteur Cu^+ . De même pour $\text{Cu}(\text{OH})_2$, à droite de Cu^{2+} . On obtient le tableau :

n.o.			
+II	Cu ²⁺	/	Cu(OH) ₂
+I	Cu ⁺	/	Cu ₂ O
0	Cu		

Frontières en milieu acide

On commence par établir le diagramme en milieu acide, lorsque les précipités $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu_2O sont absents. Ceci a déjà été fait dans le chapitre 1 sur les réactions d'oxydoréduction, où on a établi que le potentiel de la frontière de prédominance entre $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ était inférieur à celui de la frontière d'existence de Cu face à Cu^+ . Par conséquent, Cu^+ est une espèce instable, qui se dismute quasiment totalement et ne peut pas figurer en présence de Cu^{2+} et Cu.

On détermine donc la **frontière d'existence de Cu face à l'ion Cu^{2+}** .

Pour la calculer, on utilise l'unicité du potentiel sur les deux couples ($\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$ et $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$). On trouve, à condition que le cuivre soit présent :

$$E = E^{\circ}_1 + e^{\circ} \log[\text{Cu}^+] = E^{\circ}_2 + e^{\circ} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

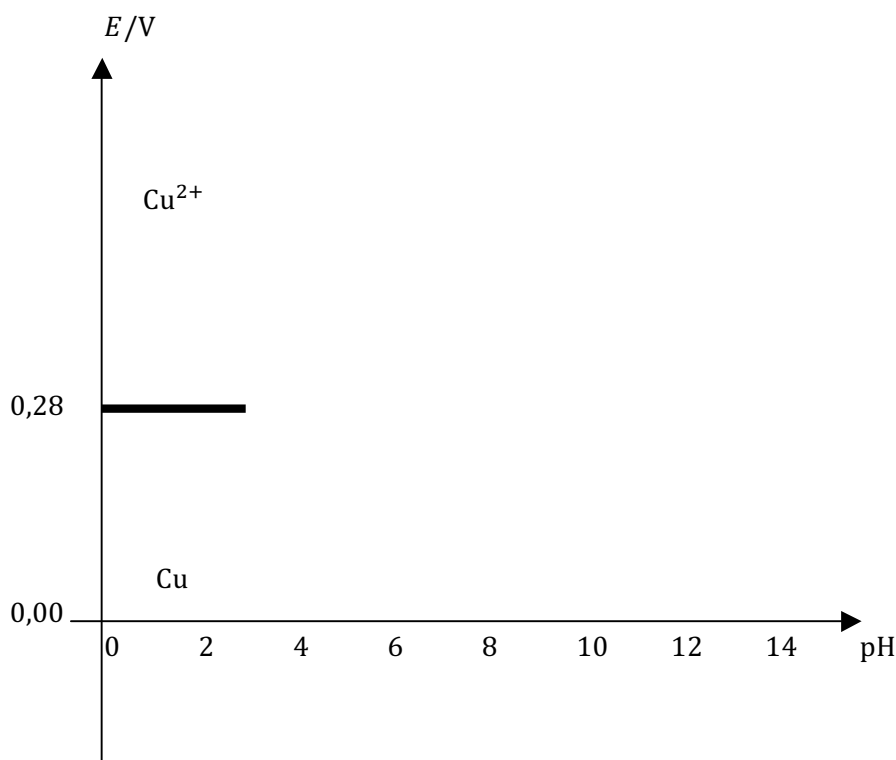
À la frontière d'existence de Cu, on a $[\text{Cu}^{2+}] = C_{tra}$ et $[\text{Cu}^+]$ négligeable ; comme on ne connaît pas sa concentration, on l'élimine en ajoutant les deux expressions ainsi :

$$2E_{fr1} = E^{\circ}_1 + E^{\circ}_2 + e^{\circ} \log C_{tra}$$

$$E_{fr1} = \frac{1}{2}E^{\circ}_1 + \frac{1}{2}E^{\circ}_2 + \frac{e^{\circ}}{2} \log C_{tra} = \mathbf{0,28 \text{ V}}$$

(autre méthode : on établit d'abord $E^{\circ}_3 = \frac{E^{\circ}_1 + E^{\circ}_2}{2} = 0,34 \text{ V}$ pour le couple Cu^{2+}/Cu , puis on lui applique la formule de Nernst en présence du cuivre et avec $[\text{Cu}^{2+}] = C_{tra}$ ce qui redonne l'expression précédente).

On place la frontière que l'on vient d'établir :



Frontières en milieu basique

En milieu basique, il faut envisager la présence des précipités $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu_2O , ainsi que du cuivre. On ne sait pas a priori si le cuivre (I) sera stable, on va donc déterminer les deux frontières éventuelles $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ pour voir comment elles se classent.

Couple $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}$: on pourrait utiliser la formule de Nernst à partir de $2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$, mais on ne dispose pas du potentiel standard associé à cette équation dans les données. Comme on désire calculer l'ordonnée à l'origine de la frontière et pas seulement la pente, il est donc plus judicieux d'utiliser la formule de Nernst sur le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Ces ions étant des solutés, ils sont présents partout, même à l'état de traces, on peut donc écrire :

$$E = E^\circ_2 + e^\circ \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

On exprime qu'on se trouve à la frontière $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (existence des deux solides) en écrivant que les produits de solubilité sont atteints simultanément, soit $K_{s1} = [\text{Cu}^+]^2[\text{HO}^-]^2$ et $K_{s2} = [\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2$, ce qui donne :

$$E_{fr2} = E^\circ_2 + e^\circ \log \left(\frac{K_{s2}}{[\text{HO}^-]^2} \sqrt{\frac{[\text{HO}^-]^2}{K_{s1}}} \right) = E^\circ_2 + e^\circ \log \frac{K_{s2}}{[\text{HO}^-] \sqrt{K_{s1}}} = E^\circ_2 + e^\circ \log \frac{K_{s2}[\text{H}^+]}{K_e \sqrt{K_{s1}}}$$

$$E_{fr2} = \left(E^\circ_2 - e^\circ \text{p}K_{s2} + \frac{1}{2} e^\circ \text{p}K_{s1} + e^\circ \text{p}K_e \right) - e^\circ \cdot \text{pH} = (0,70 \text{ V}) - (0,06 \text{ V})\text{pH}$$

Couple $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$: on pourrait utiliser la formule de Nernst à partir de $\text{Cu}_2\text{O} + 2e^- + 2\text{H}^+ = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, mais on ne dispose pas du potentiel standard associé à cette équation dans les données. Comme on désire calculer l'ordonnée à l'origine de la frontière et pas seulement la pente, il est donc plus judicieux d'utiliser la formule de Nernst sur le couple Cu^+/Cu . En présence du cuivre, on peut écrire :

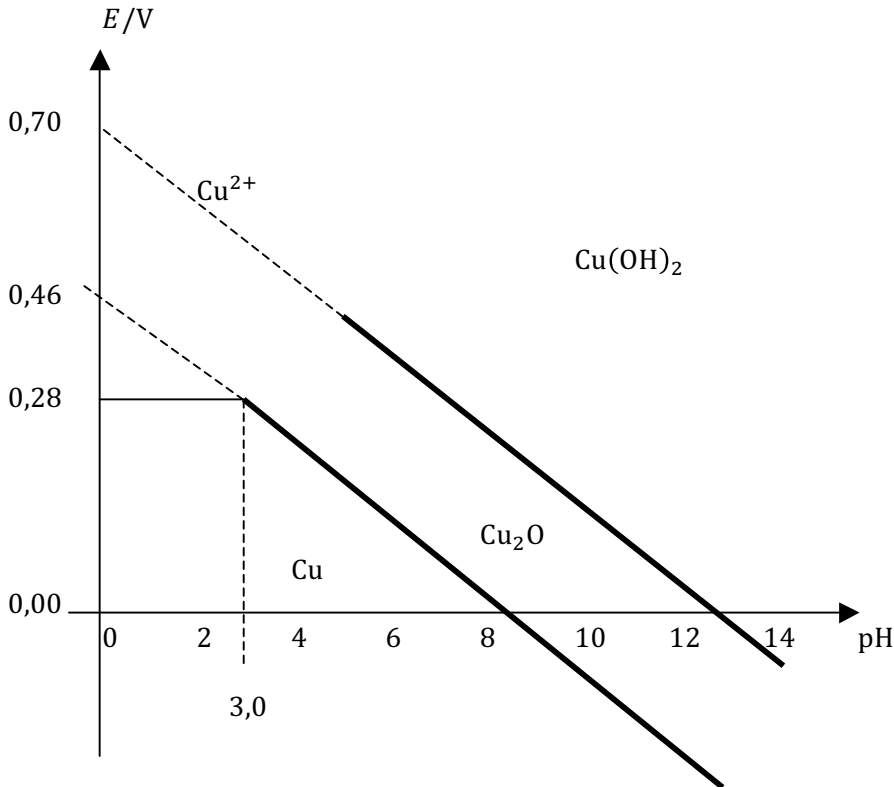
$$E = E^\circ_1 + e^\circ \log [\text{Cu}^+]$$

À la frontière $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$, non seulement la formule précédente est applicable (présence de Cu), mais également le produit de solubilité de Cu_2O , soit $K_{s1} = [\text{Cu}^+]^2[\text{HO}^-]^2$, ce qui donne :

$$E_{fr3} = E^{\circ}_1 + e^{\circ} \log \sqrt{\frac{K_{s1}}{[\text{HO}^-]^2}} = E^{\circ}_1 + e^{\circ} \log \frac{\sqrt{K_{s1}}[\text{H}^+]}{K_e}$$

$$E_{fr3} = \left(E^{\circ}_1 - \frac{1}{2} e^{\circ} pK_{s1} + e^{\circ} pK_e \right) - e^{\circ} \cdot \text{pH} = (0,46 \text{ V}) - (0,06 \text{ V})\text{pH}$$

On constate alors que les deux frontières sont parallèles, et qu'on a toujours $E_{fr3} < E_{fr2}$: Cu_2O possède donc bien un domaine de stabilité. Le degré d'oxydation (I) du cuivre est stable en milieu basique :



Notons que la frontière $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ coupe celle de Cu^{2+}/Cu à $\text{pH} = 3,0$.

Pour trouver où s'arrête la droite E_{fr2} , il faut chercher la frontière d'existence de $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}^{2+}$ qui est une frontière de précipitation (frontière verticale).

Frontières de précipitation $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}^{2+}$

On exprime la présence du précipité par :

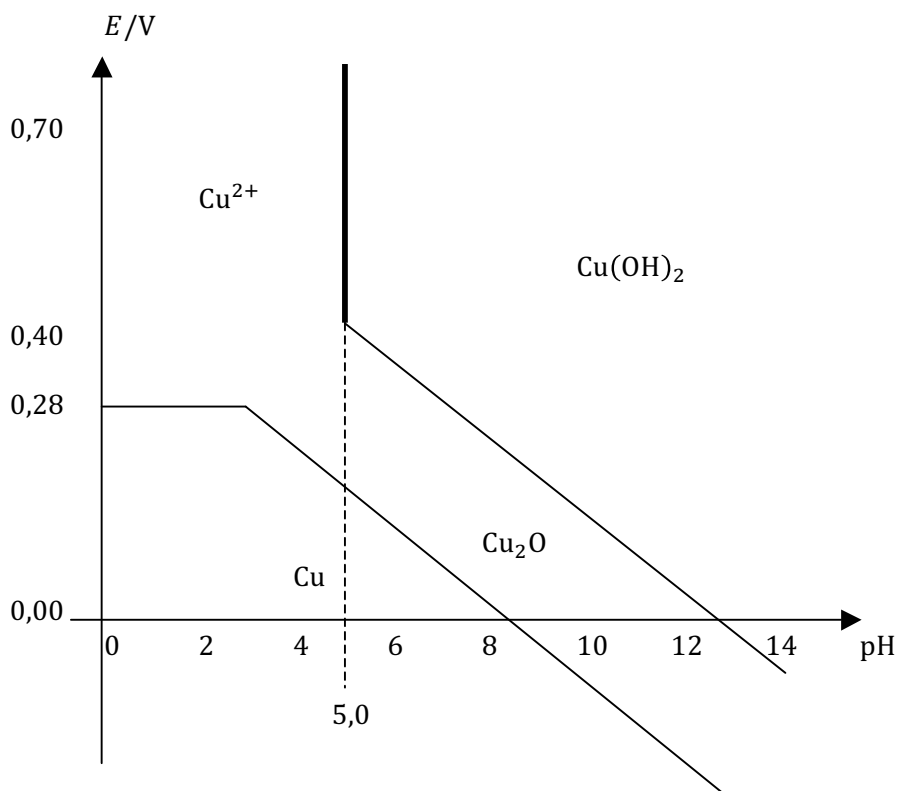
$$K_{s2} = [\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2$$

À la frontière d'existence, puisque $[\text{Cu}^+]$ est négligeable, on peut écrire $[\text{Cu}^{2+}] = C_{tra}$, et on obtient :

$$K_{s2} = C_{tra}[\text{HO}^-]_{fr4}^2 = \frac{C_{tra}K_e^2}{[\text{H}^+]_{fr4}^2}$$

$$[\text{H}^+]_{fr4} = K_e \sqrt{\frac{C_{tra}}{K_{s2}}}$$

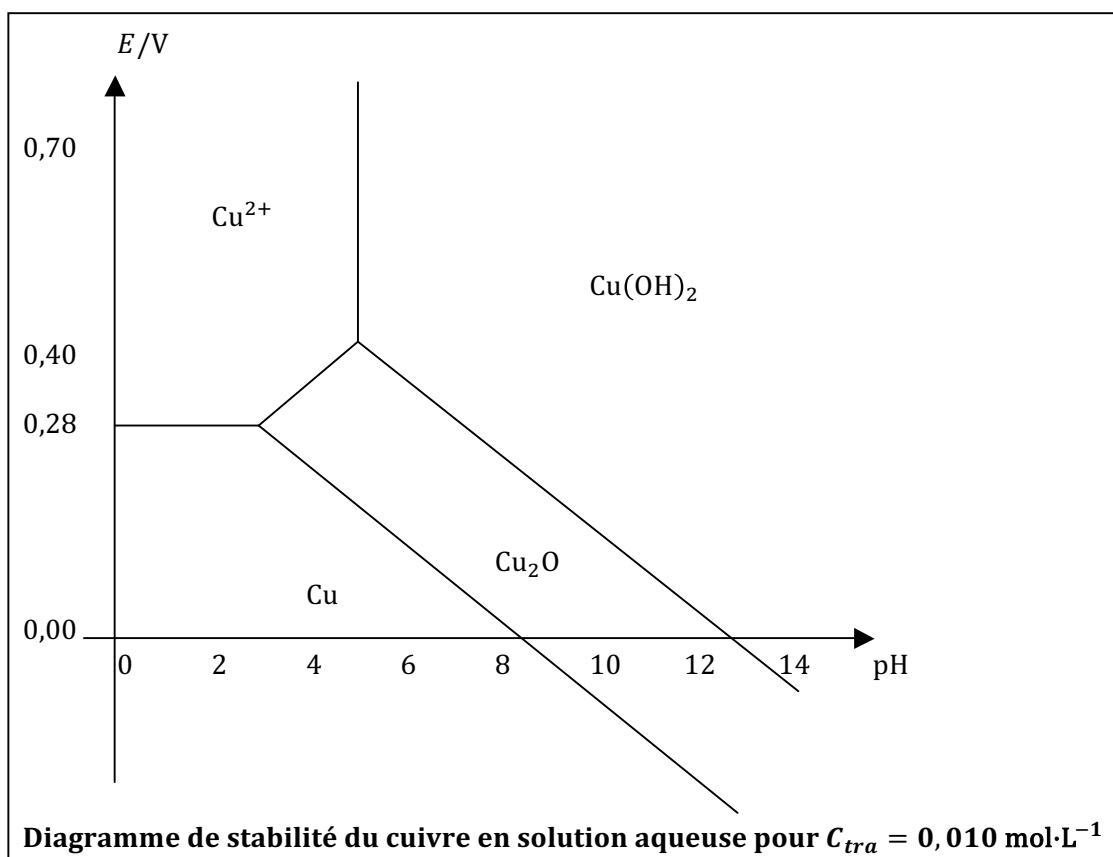
$$\text{pH}_{fr4} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \text{p}K_{s2} - \frac{1}{2} \log C_{tra} = 5,0$$



Frontière Cu²⁺/Cu₂O

On voit que pour terminer le diagramme, il reste à placer la frontière d'existence de Cu₂O face à l'ion Cu²⁺. On peut le faire sans calcul en « raccordant » aux intersections précédentes.

En effet, à l'intersection des frontières 2/4 et 1/3, on a simultanément existence de Cu₂O et [Cu²⁺] = C_{tra} , ce qui est la condition de la frontière 5. Le diagramme est donc :



Remarque : on peut vérifier que la frontière $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$ a bien une pente positive, en écrivant la formule de Nernst pour $2\text{Cu}^{2+} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$, valide en présence du précipité Cu_2O , soit $E = E^\circ_5 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^2}$, soit à la frontière $E_{fr5} = E^\circ_5 + e^\circ \log \frac{C_{tra}}{[\text{H}^+]} = (E^\circ_5 + e^\circ \log C_{tra}) + e^\circ \cdot \text{pH}$.