

## Corrigé exercice de cours

### CONSTRUCTION DU DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU CUIVRE

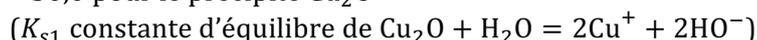
#### Données

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

n.o.			
+II	$\text{Cu}^{2+}$	/	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
+I	$\text{Cu}^+$	/	$\text{Cu}_2\text{O}$
0	$\text{Cu}$		

#### Frontières en milieu acide

On commence par établir le diagramme en milieu acide, lorsque les précipités  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$  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  $\text{Cu}$  face à  $\text{Cu}^+$ . Par conséquent,  $\text{Cu}^+$  est une espèce instable, qui se dismute quasiment totalement et ne peut pas figurer en présence de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}$ .

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

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 :

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

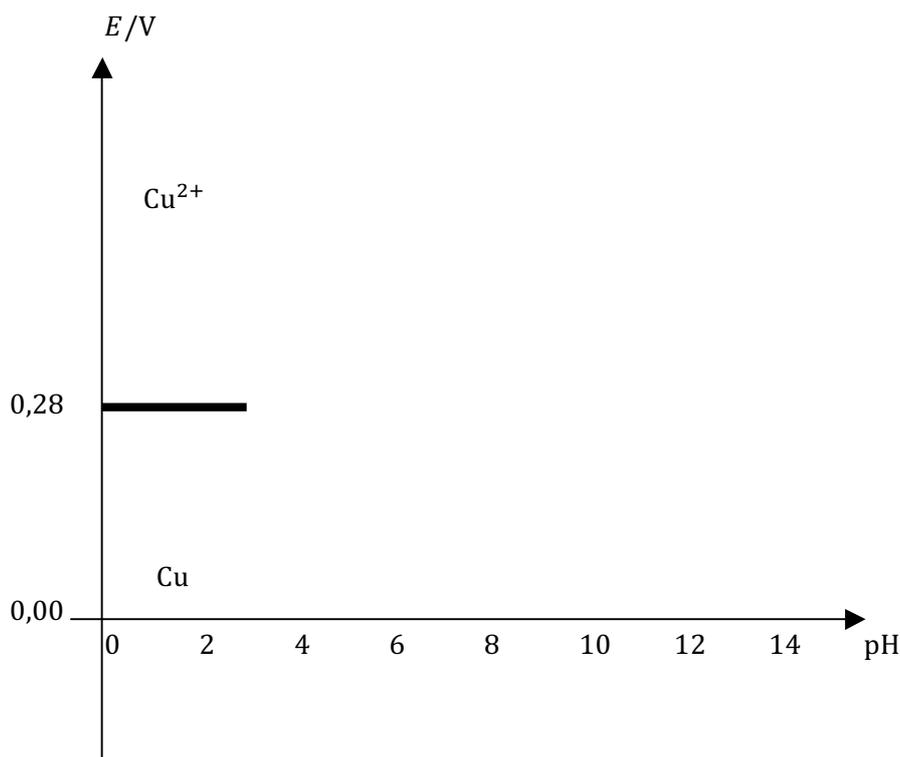
À la frontière d'existence de  $\text{Cu}$ , on a  $[\text{Cu}^{2+}] = C_{tra}$  et  $[\text{Cu}^+]$  négligeable ; comme on ne connaît pas sa concentration, on l'élimine en ajoutant les deux expressions ainsi :

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

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

(autre méthode : on établit d'abord  $E^{\circ}_3 = \frac{E^{\circ}_1 + E^{\circ}_2}{2} = 0,34 \text{ V}$  pour le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , 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  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 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  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$ . En présence du cuivre, on peut écrire :

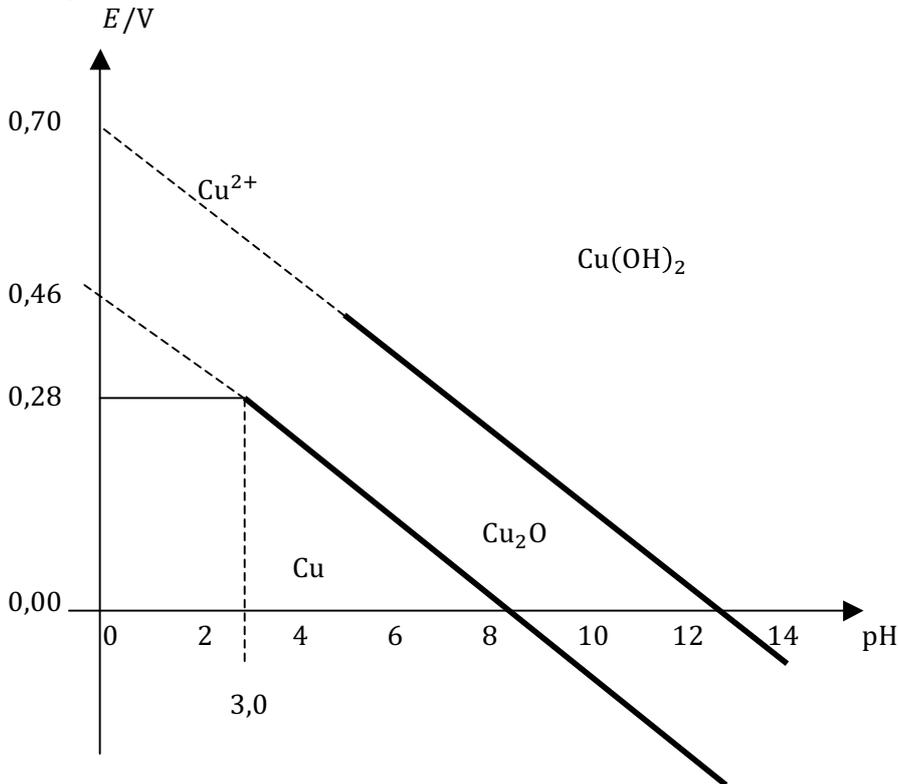
$$E = E^\circ_1 + e^\circ \log [\text{Cu}^+]$$

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  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 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  $E_{fr3} < E_{fr2}$  :  $\text{Cu}_2\text{O}$  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  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  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 :

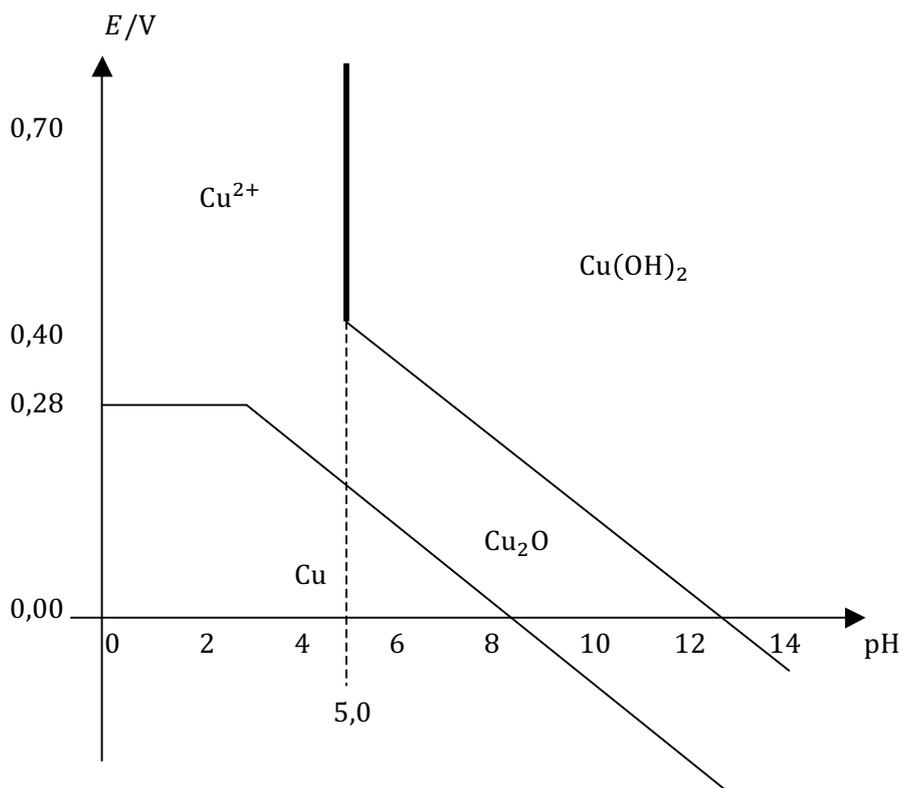
$$K_{s2} = [\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2$$

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

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

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

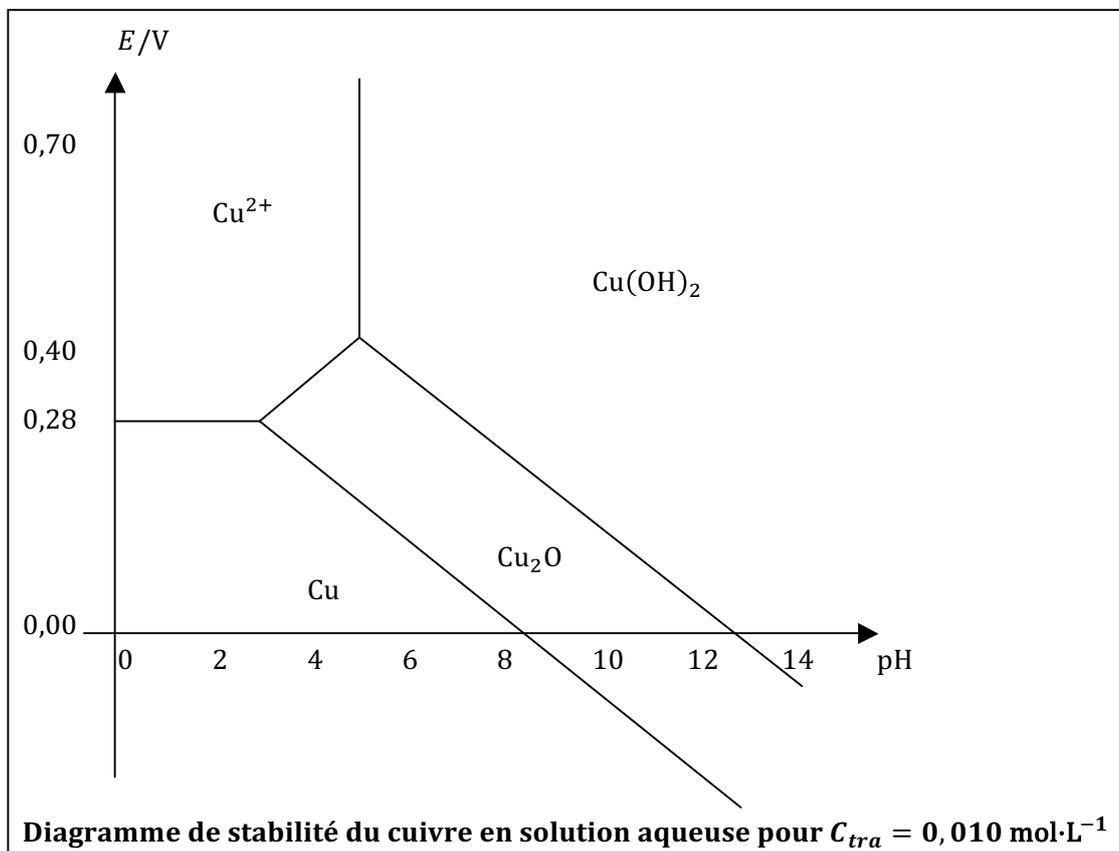
$$\text{pH}_{fr4} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \text{p}K_{s2} - \frac{1}{2} \log C_{tra} = 5,0$$



**Frontière  $Cu^{2+}/Cu_2O$**

On voit que pour terminer le diagramme, il reste à placer la frontière d'existence de  $Cu_2O$  face à l'ion  $Cu^{2+}$ . 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  $Cu_2O$  et  $[Cu^{2+}] = C_{tra}$ , ce qui est la condition de la frontière 5. Le diagramme est donc :



**Diagramme de stabilité du cuivre en solution aqueuse pour  $C_{tra} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$**

*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  $\text{Cu}_2\text{O}$ , soit  $E = E^\circ_5 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^2}$ , soit à la frontière  $E_{fr5} = E^\circ_5 + e^\circ \log \frac{C_{tra}}{[\text{H}^+]} = (E^\circ_5 + e^\circ \log C_{tra}) + e^\circ \cdot \text{pH}$ .