

TD n°21 : Oxydo-réduction en phase aqueuse. Diagramme potentiel-pH

- Déterminer les degrés d'oxydation du cuivre pour les quatre espèces chimiques apparaissant dans le diagramme potentiel-pH du cuivre représenté ci-dessous.

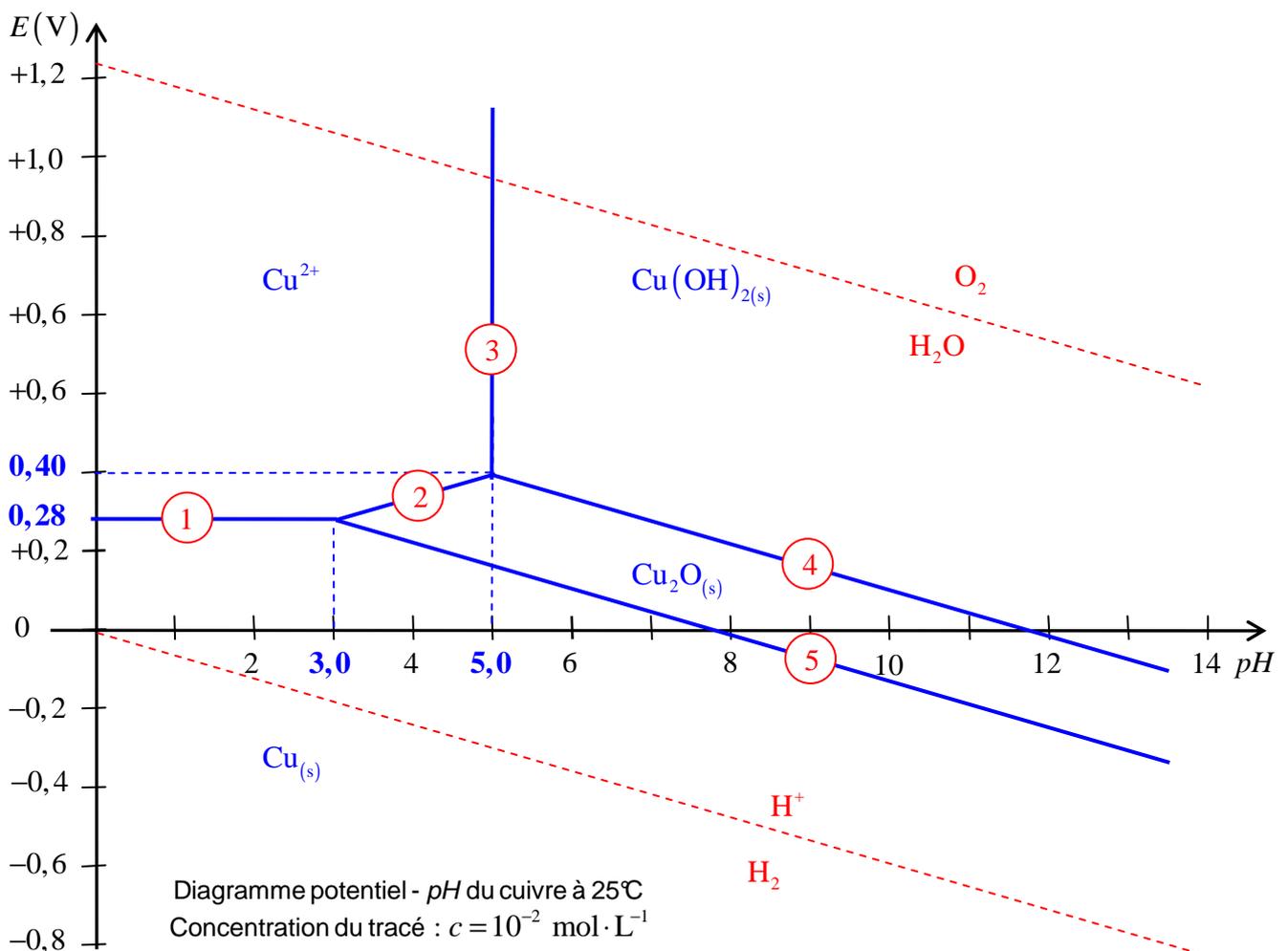
Le cuivre métallique $\text{Cu}_{(s)}$ est, par définition, au degré d'oxydation 0.

Dans l'oxyde $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, l'oxygène est au degré d'oxydation $-II$, et par conséquent le cuivre est au degré d'oxydation $+I$.

Dans l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, l'oxygène est au degré d'oxydation $-II$ et l'hydrogène au degré $+I$.

La somme des nombres d'oxydation étant nulle, le cuivre est au degré d'oxydation $+II$.

Enfin, pour le cation Cu^{2+} , le degré d'oxydation est égal à la charge de l'ion : $+II$.



- Le diagramme E -pH est tracé pour une concentration de référence en cuivre $c = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$.

Écrivons la formule de Nernst sur la frontière 1 concernant le couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$. Sur cette frontière, la concentration en ion cuivre II est égale à la concentration de référence du diagramme : $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($pc = 2$).

$$E_1 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}}^0 + \frac{e^0}{2} \lg \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c^0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}}^0 + \frac{e^0}{2} \lg \frac{c}{c^0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}}^0 - \frac{e^0}{2} pc$$

Application numérique : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}}^0 = E_1 + \frac{e^0}{2} pc = 0,28 + 0,06 = 0,34 \text{ V}$

3. Déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

Nous devons cette fois nous intéresser à la frontière 2. Sur cette frontière, la concentration en ion cuivre II est égale à la concentration de référence du diagramme et, comme nous sommes à la limite de l'apparition du solide $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, le produit de solubilité est vérifié :

$$K_s = \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c^0} \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c^0} \right)^2 = \frac{c}{c^0} \left(\frac{K_e c^0}{c_{\text{H}^+}} \right)^2 \quad \text{soit} \quad pK_s = 2pK_e + pc - 2pH_2$$

Application numérique : $pK_s = 2 \times 14 + 2 - 2 \times 5 = 20$, $K_s = 10^{-20}$

4. L'ion Cu^+ existe en solution aqueuse, mais il n'est jamais prédominant. La constante de la réaction de dismutation de Cu^+ en $\text{Cu}_{(s)}$ et Cu^{2+} a pour valeur $K = 5 \times 10^{-5}$. Calculer la concentration en ions Cu^+ au niveau des frontières ①, ② et ③.

La réaction de dismutation s'écrit $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}$ et la constante de réaction a pour expression :

$$K = \frac{c_{\text{Cu}^{2+}} c^0}{c_{\text{Cu}^+}^2}$$

Si l'on se place sur les frontières ①, ② ou ③, la concentration en ion Cu^{2+} étant égale à la concentration c de référence, nous avons : $c_{\text{Cu}^+} = \sqrt{\frac{c c^0}{K}}$

Application numérique : $c_{\text{Cu}^+} = \sqrt{\frac{10^{-2}}{5 \times 10^5}} = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il n'y a pas ici de contradiction avec l'hypothèse de prédominance de Cu^{2+} .

5. Déterminer les potentiels standard des couples $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Pourquoi l'ion Cu^+ ne peut-il pas être prédominant en milieu acide ?

Sur la frontière ①, exprimons la formule de Nernst pour le couples $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$:

$$E_1 = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}}^0 + e^0 \lg \frac{c_{\text{Cu}^+}}{c^0} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}}^0 + e^0 \lg \sqrt{\frac{c}{c^0 K}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}}^0 + \frac{e^0}{2} pK - \frac{e^0}{2} pc$$

$$E_1 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + e^0 \lg \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Cu}^+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + \frac{e^0}{2} \lg \frac{K c}{c^0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 - \frac{e^0}{2} pK - \frac{e^0}{2} pc$$

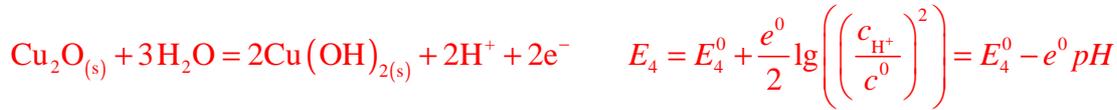
Nous en déduisons : $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}}^0 = E_1 + \frac{e^0}{2} pc - \frac{e^0}{2} pK$ et $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = E_1 + \frac{e^0}{2} pc + \frac{e^0}{2} pK$

Applications numériques : $pK = -\lg(5 \times 10^5) = -5,7$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}}^0 = 0,28 + 0,06 + 0,03 \times 5,7 = 0,51 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,28 + 0,06 - 0,03 \times 5,7 = 0,17 \text{ V}$$

6. Les pentes des frontières ②, ④ et ⑤ sont prévisibles. Expliquer pourquoi.

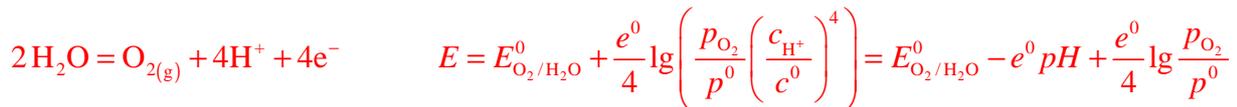
Considérons les frontières ②, ④ et ⑤ et écrivons les équations redox correspondantes, en posant $E_2^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}}^0$, $E_4^0 = E_{\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}}^0$ et $E_5^0 = E_{\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}/\text{Cu}_{(s)}}^0$:



Pour la frontière ②, la pente est égale à +0,06 V par unité pH , tandis que pour les frontières ④ et ⑤, la pente est égale à -0,06 V.

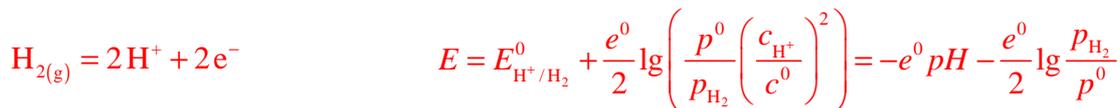
7. Les droites en pointillé représentent le diagramme potentiel- pH de l'eau. Exprimer les couples redox correspondant et identifier sur le diagramme les domaines de prédominance. Que peut-on en conclure concernant la stabilité chimique du cuivre vis-à-vis de l'eau ?

En milieu oxydant, le pouvoir réducteur de l'eau peut se manifester par le couple :



où p_{O_2} représente la pression partielle de dioxygène en équilibre avec la solution aqueuse. On lit sur le graphe $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$.

En milieu réducteur, le pouvoir oxydant de l'eau peut se manifester par le couple :



où p_{H_2} représente la pression partielle de dihydrogène en équilibre avec la solution aqueuse. Par définition, la valeur du potentiel standard $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ est nulle.

Les domaines de prédominance de l'eau et des ions de l'eau, du dioxygène et du dihydrogène ont été reportés sur le diagramme potentiel- pH .

Nous constatons que le cuivre est stable vis à vis de l'eau, y compris en milieu très acide.