

Diagrammes potentiel-pH

SAVOIR-FAIRE

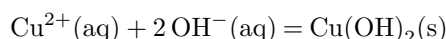
Savoir-faire 1 - Attribuer les différents domaines d'un diagramme E-pH

Classons les différentes espèces en jeu selon le nombre d'oxydation du cuivre :

Espèce	Nombre d'oxydation du cuivre
Cu^{2+}	+II
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	+II
Cu_2O	+I
Cu	0

Plus une espèce est haute dans le diagramme, plus son nombre d'oxydation du cuivre est élevé. On peut donc attribuer au **domaine (4)** l'espèce **Cu** et au **domaine (3)** l'espèce **Cu_2O** .

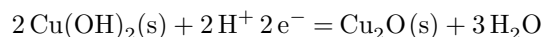
Reste à trancher les domaines (1) et (2). $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est un hydroxyde formé par la réaction de précipitation :



Plus la concentration en ions OH^{-} augmente, plus la réaction est déplacée dans le sens de formation de l'hydroxyde de cuivre par effet d'ion commun. Cette espèce existe donc en milieu basique : on peut attribuer au **domaine (2)** l'espèce **$\text{Cu}(\text{OH})_2$** et donc au **domaine (1)** l'espèce **Cu^{2+}** .

Savoir-faire 2 - Retrouver la pente d'une frontière horizontale d'un diagramme E-pH

On cherche la pente d'une frontière oblique, il y a donc variation du nombre d'oxydation du cuivre entre ces deux espèces. On peut donc former un couple oxydant/réducteur dans lequel l'oxydant est l'espèce de nombre d'oxydation est le plus élevé et dont la demi-équation est la suivante :



La formule de Nernst donne alors :

$$E(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}) = E^{\circ}(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}) + \frac{0,06}{2} \log ([\text{H}^{+}]^2)$$

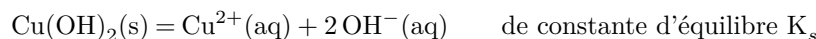
On se préoccupe peu du potentiel standard vu qu'on recherche uniquement la pente :

$$E(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}) = E^{\circ}(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}) - 0,06\text{pH}$$

La pente de la frontière entre les domaines 2 et 3 est donc de **-0,06 V**.

Savoir-faire 3 - Retrouver la position d'une frontière verticale d'un diagramme E-pH

On cherche la position d'une frontière verticale, le nombre d'oxydation du cuivre ne varie donc pas entre les domaines (1) et (2), il faut donc trouver une autre relation entre les espèces qu'une relation d'oxydoréduction. Ici, Cu^{2+} et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sont liés par la réaction de dissolution suivante :



On sait que le précipité n'existe pas si le quotient de réaction Q est inférieur à K_s , ainsi :

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 < K_s \quad \text{soit} \quad [\text{H}^{+}] > \sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}]K_e^2}{K_s}}$$

avec K_e la constante d'autoprotolyse de l'eau.

Or, on sait qu'à la frontière, $[\text{Cu}^{2+}] = c$, donc, numériquement, on obtient : $\text{pH} < 5,5$ pour le domaine de prédominance de Cu^{2+} . La frontière verticale entre les domaines (1) et (2) a donc pour équation :

$$\text{pH} = 5,5$$

Savoir-faire 4 - Repérer une dismutation ou une médiamutation

On remarque qu'en milieu acide, l'espèce Cu_2O n'est pas stable. Or, c'est la seule espèce dans laquelle le nombre d'oxydation du cuivre vaut +I, ainsi, le nombre d'oxydation +I n'est pas stable en milieu acide et on peut donc affirmer qu'il se dismute en Cu^{2+} et Cu .

Nous avons déjà remarqué cela dans le dernier exercice du TD 24. Nous voyons ici une nouvelle manière de stabiliser le nombre d'oxydation du cuivre (I).

Savoir-faire 5 - Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé d'une réaction

Pour répondre à cette question, il faut superposer à ce diagramme celui de l'eau. On remarque que la droite séparant les domaines de H_2O et H_2 est située en dessous de la frontière séparant les domaines (3) et (4). En effet, elles ont la même pente de $-0,06 \text{ V}$ et la frontière pour l'eau a une ordonnée à l'origine de 0 V , elle est donc en dessous.

On en déduit que le cuivre a une zone de stabilité commune à l'eau, sa réaction avec l'eau n'est donc pas spécialement thermodynamiquement favorisée, le cuivre solide est donc **stable dans l'eau**.

On peut s'en rendre compte sur le schéma ci-dessous où on a grisé les zones de stabilité des deux espèces :

