

Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL

1 Applications

1.1 Diagramme potentiel-pH du cuivre

1. La frontière est définie par l'apparition du précipité :

$$E_f = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log ([\text{Cu}^{2+}]_f) = E^\circ - 0,06$$

Sur le graphique, on détermine $E_f = 0,28 \text{ V}$ d'où $E^\circ = 0,34 \text{ V}$.

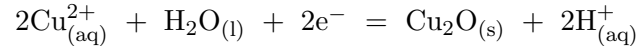
2. À l'apparition du précipité, la constante d'équilibre est définie et le cuivre est encore quasi-totalement en solution :

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}]_f [\text{HO}^-]_f^2$$

Sur le graphique, on lit pour la frontière $\text{pH} = 5$, en conséquence :

$$K_s = 10^{-2} \times (10^{-9})^2 \Rightarrow K_s = 10^{-12}$$

3. La demi-équation rédox a pour expression :



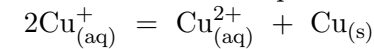
Les ions H^+ étant situés à droite de l'équation, on en déduit

$$\text{pente} = +0,06 \text{ V/pH}$$

4. On observe la dismutation de l'oxyde de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$ pour $\text{pH} < 3$.
5. Le cuivre solide a un domaine commun avec l'eau, **le cuivre est stable dans l'eau.**

1.2 Diagramme potentiel-pCl du cuivre

1. Sur un diagramme de potentiel standard, on constate que le cuivre au degré d'oxydation (I) est à la fois le meilleur oxydant et le meilleur réducteur, il réagit sur lui-même selon la réaction d'équation bilan :



En égalisant les potentiels à l'équilibre, on en déduit la constante d'équilibre :

$$K = 10^{\frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,06}} \Rightarrow K = 10^6 \gg 1$$

En solution aqueuse, **le cuivre au degré d'oxydation (I) se dismute**, il est instable.

2. Le chlore, élément de la famille des halogènes, est, dans toutes les espèces considérées, au degré d'oxydation (-I) ; on en déduit alors le diagramme de situation

n.o. \ pCl	pCl ₁	pCl ₂	pCl ₃
+II	$\text{CuCl}_{2(\text{aq})}$		$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$
+I	$\text{CuCl}_{2(\text{aq})}^-$	$\text{CuCl}_{(\text{s})}$	$\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$
0	$\text{Cu}_{(\text{s})}$		

Les espèces les plus chlorées sont nécessairement situées dans les zones de bas pCl associées à des concentrations plus fortes en ion chlorure.

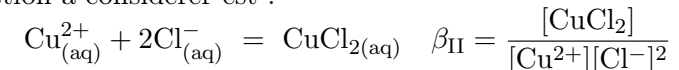
L'ion Cu^+ étant instable, on l'exclut du diagramme.

3. Le diagramme précédent montre l'existence d'espèces stables au degré d'oxydation (I) pour le cuivre : $\text{CuCl}_{(\text{s})}$ et $\text{CuCl}_{2(\text{aq})}^-$.

Le cuivre (I) est stabilisé en milieu chloré.

4. Frontière verticale $\text{CuCl}_{2(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$:

La réaction à considérer est :



La réaction est associée à la constante de formation globale (partant de l'ion métallique, on forme le complexe de coordinance deux).

À la frontière, pour des espèces en solution $[\text{Cu}^{2+}]_f = [\text{CuCl}_2]_f$, on en déduit :

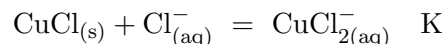
$$\beta_{\text{II}} = \frac{1}{[\text{Cl}^-]_f^2} \Rightarrow [\text{Cl}^-]_f^2 = \frac{1}{\beta_{\text{II}}} \Leftrightarrow 2 \log [\text{Cl}^-]_f = -\log \beta_{\text{II}}$$

$$2\text{pCl}_1 = \log (\beta_{\text{II}}) \Rightarrow \text{pCl}_1 = \frac{-0,6}{2} \quad \boxed{\text{pCl}_1 = -0,3}$$

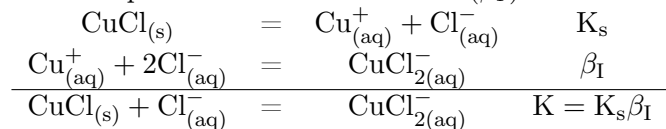
La valeur obtenue est cohérente avec la première frontière verticale du diagramme.

Frontière verticale $\text{CuCl}_{2(\text{aq})}^- / \text{CuCl}_{(\text{s})}$:

La réaction à considérer est :



La constante K associée à cette réaction n'est pas fournie dans l'énoncé. Pour l'obtenir, on considère la dissolution du composé ionique (K_s) et la formation du complexe de coordinence deux (β_I) :



À la frontière, tout le cuivre est encore quasiment en solution et le précipité apparaît, l'équilibre est réalisé :

$$K = K_s \beta_I = \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{c}{[\text{Cl}^-]_f} \Rightarrow [\text{Cl}^-]_f = \frac{c}{K_s \beta_I}$$

$$\log [\text{Cl}^-]_f = \log c - \log K_s - \log \beta_I$$

$$p\text{Cl}_2 = pc - pK_s + \log \beta_I = 2 - 6,7 + 4,7 \Rightarrow \boxed{p\text{Cl}_2 = 0}$$

À nouveau la valeur obtenue est cohérente avec la seconde frontière verticale du diagramme.

5. Par analogie avec l'échange de proton :

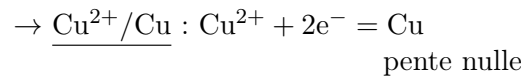
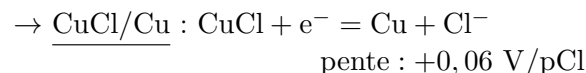
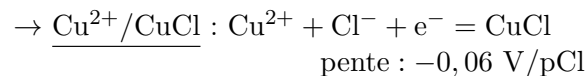
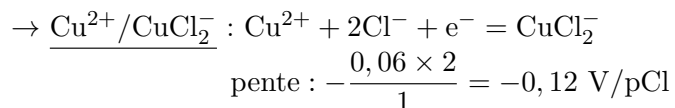
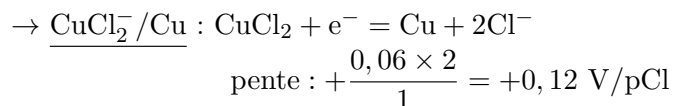
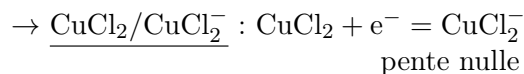
Très généralement pour une réaction du type :



La pente de la droite frontière vaut :

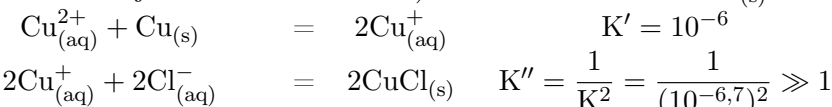
$$\frac{-0,06 \times x}{n} \text{ V/pCl}$$

Ce qui donne pour les pentes :



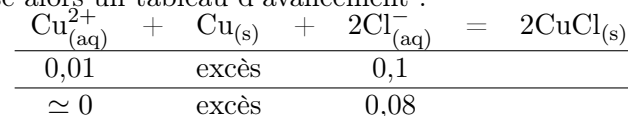
6. On constate que le chlore est introduit en excès par rapport au cuivre (II). Il devrait donc rester des ions chlorure en solution à l'équilibre sachant qu'initialement $p\text{Cl}_0 = 1$.

D'après le diagramme, on peut envisager la médiamutation de Cu^{2+} et Cu (domaines disjoints en milieu chloré) et la formation de $\text{CuCl}_{(\text{s})}$.



La formation de Cu^+ est certes très limitée ($K' \ll 1$), cependant l'ion cuivre (I) formé réagit très efficacement avec les ions chlorure ($K'' \gg 1$), la réaction globale a une constante d'équilibre K_t très grande devant 1.

On dresse alors un tableau d'avancement :



On constate que $p\text{Cl} = -\log [\text{Cl}] = -\log (0,08) = 1,1$, en accord avec l'hypothèse initiale.

On reprend alors la constante d'équilibre pour déterminer la concentration en ion cuivre (II) :

$$K_t = \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2 [\text{Cu}^{2+}]} \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2 K_t} = \frac{1}{(0,08)^2 \times 2,5 \times 10^7}$$

On en déduit : $\boxed{[\text{Cu}^{2+}] = 6,25 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}}$