

Diagrammes potentiel-pH

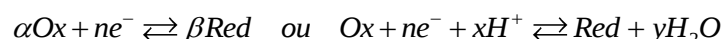
1 Transformations chimiques en solution aqueuse

1.1 Réactions d'oxydo-réduction

1.1.1 Equilibres d'oxydo-réduction

Définition :

Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons, tandis qu'un **réducteur** cède un ou plusieurs électrons au cours d'une **réaction d'oxydo-réduction**. On peut relier l'oxydant et le réducteur d'un **couple Ox/Red** par une **demi-équation électronique** :



Une **réaction d'oxydo-réduction** est un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

1.1.2 Nombre d'oxydation

Définition :

Afin de savoir si une espèce a été oxydée ou réduite, on utilise le **nombre d'oxydation** no outil mathématique permettant de déterminer le déficit ou le gain en électron d'un élément au sein d'un édifice moléculaire ou ionique.

Dans un couple oxydant/réducteur, l'oxydant est l'espèce contenant l'élément au no le plus élevé, le réducteur l'espèce contenant l'élément au no le plus faible.

Une oxydation correspond à une perte d'électron(s), donc à une augmentation du no.

Remarque :

Etat d'oxydation d'un élément : - élément monoatomique (ion simple) : no = charge algébrique

- molécule polyatomique (ion complexe): $\sum \text{no} = \text{charge algébrique}$

- no(H) = +I ; no(O) = -II

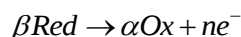
1.1.3 Pile électrochimique

Description :

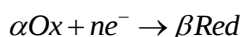
Dans une pile électrochimique, les deux couples Ox/Red sont séparés en deux compartiments, reliés à l'aide d'un **pont salin** et d'un circuit électrique. La pile électrochimique résulte de l'association de deux **demi-piles**. Chaque demi-pile regroupe les espèces du couple ainsi que l'**électrolyte** et un conducteur métallique (électrode).

La réaction d'oxydo-réduction ne se produit pas ici par transfert direct d'électrons entre les espèces, mais par réaction à une électrode.

L'**anode** est l'électrode à laquelle se produit la **réaction d'oxydation** (pole -).



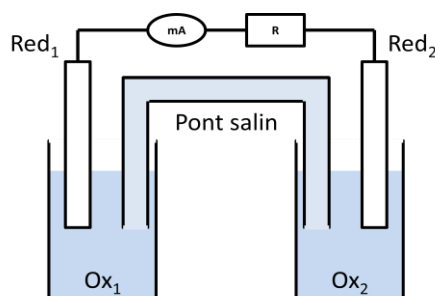
La **cathode** est l'électrode à laquelle se produit la **réaction de réduction** (pole +).



La circulation du courant est assurée par les électrons dans les conducteurs électroniques du circuit (électrode, ampèremètre, fil) et les ions dans les conducteurs ioniques.

Le courant circule du pôle + de la pile vers le pôle - de la pile dans le circuit extérieur.

Dans une pile c'est la réaction spontanée entre les deux couples d'oxydo-réduction qui se produit.

**Définitions :**

Un conducteur électrique plongeant dans une solution électrolytique d'un couple d'oxydo-réduction acquiert un potentiel appelé **potentiel d'électrode**, égal au potentiel d'oxydo-réduction du couple.

On ne peut cependant mesurer que des différences de potentiels.

La **force électromotrice** (fem) est la différence de potentiel mesurée aux bornes d'une pile en circuit ouvert.

Par convention : $e = E^+ - E^- > 0$

Le **potentiel standard** d'oxydo-réduction d'un couple Ox/Red, noté E° , est la valeur prise par le potentiel d'oxydo-réduction du couple quand les constituants sont dans leur état standard.

A l'équilibre, les potentiels des couples d'oxydo-réduction en solution sont égaux.

La **capacité d'une pile** correspond à la charge maximale transférée, on la relie à l'avancement de la réaction par : $q = nF\xi$ où F est la constante de Faraday $F = 96500 \text{ C}$

Afin de déterminer le potentiel d'électrode d'un couple d'oxydo-réduction, on choisit comme référence le couple H^+/H_2 dans les conditions particulières de **l'électrode standard à hydrogène** (ESH). Dans l'ESH, les constituants sont dans leur état standard et par convention, à toute température : $E_{ESH} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,000\text{V}$

L'ESH est souvent remplacée par l'électrode au calomel saturé (ECS), de représentation schématique : $\text{Hg}_{(l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} \mid (\text{K}^+, \text{Cl}^-)_{\text{sat}}$ et de potentiel $E = 0,25\text{V}$ par rapport à l'ESH.

Relation de Nernst :

On considère la demi-équation : $\text{Ox} + ne^- + x\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Red} + y\text{H}_2\text{O}$

La valeur du potentiel d'oxydo-réduction du couple est donnée par la formule de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}} a_{\text{H}^+}^x}{a_{\text{Red}}}$$

A 25°C , on peut réécrire la relation : $E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}} a_{\text{H}^+}^x}{a_{\text{Red}}}$

1.1.4 Prédiction des réactions d'oxydo-réduction

On peut tracer un **diagramme de prédominance**/existence des espèces d'un couple Ox/Red. Deux espèces présentant des domaines disjoints ne peuvent coexister.

Un oxydant est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est élevé.

Un réducteur est d'autant plus fort que le potentiel standard du couple est faible.

La **réaction spontanée** est celle qui a lieu entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort. Cette réaction a lieu jusqu'à atteindre un état final d'équilibre où les potentiels d'oxydo-réduction des deux couples sont égaux, ou jusqu'à consommation de réactif limitant.

Constante d'équilibre :

Soit les couples Ox_1/Red_1 de potentiel standard E°_1 et Ox_2/Red_2 de potentiel standard E°_2 , on montre que la constante d'équilibre associée à la réaction entre Ox_1 et Red_2 est égale à :

$$K^0 = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,06}} \quad \text{ou encore} \quad e^0 = E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,06}{n} \log K^0$$

Remarques :

L'équilibre sera d'autant plus déplacé dans le sens direct que E_1^0 sera supérieur à E_2^0 . La comparaison des potentiels standards permet donc de prévoir le sens thermodynamiquement le plus favorisé.

A l'équilibre, les potentiels des électrodes tendent vers une valeur unique et la fem de la pile est nulle.

1.2 Réactions d'acido-basité

1.2.1 Equilibres acido-basiques

Définition :

Un **acide** est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons H^+ .

Une **base** est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons H^+ .

L'acide HA et la base A^- constituent le **couple acido-basique** HA/A^- et sont reliés par une demi-équation d'échange protonique : $HA = A^- + H^+$

Les deux espèces sont dites conjuguées.

Une **réaction acido-basique** correspond à un transfert de proton entre l'acide d'un couple HA_1/A_1^- et la base d'un autre couple HA_2/A_2^- . Elle a pour équation : $HA_1 + A_2^- = HA_2 + A_1^-$

Définition :

La réaction d'**autoprotolyse de l'eau** a pour équation : $2H_2O = HO^- + H_3O^+$

La constante d'équilibre associée à cette équation, appelée **produit ionique de l'eau**, s'écrit :

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$$

Sa valeur ne dépend que de la température, et est égale à 10^{-14} à 25°C. On pose :

$$pK_e = -\log K_e \quad pK_e = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C.}$$

1.2.2 Force comparée des acides et des bases dans l'eau

Définition :

Un **acide fort** est un acide totalement dissocié en solution aqueuse. La réaction entre l'acide fort et l'eau est totale : $HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

Une **base forte** est une base totalement protonée en solution aqueuse. La réaction entre la base forte et l'eau est totale : $A^- + H_2O \rightarrow HA + HO^-$

Un **acide** (resp. une **base**) **faible** est un acide (resp. une base) dont la réaction avec l'eau est limitée.

La **constante d'acidité** K_A d'un couple acido-basique est définie comme la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction entre l'acide du couple et l'eau. Elle ne dépend que de la température.

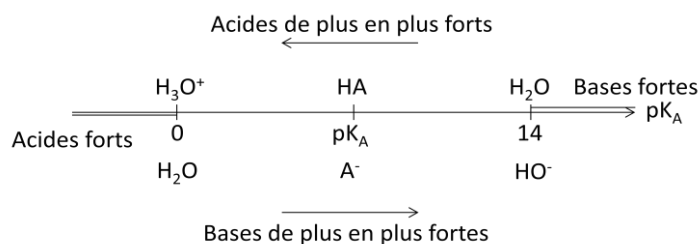
$$HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+ \quad K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \quad pK_A = -\log K_A$$

A 25°C : $K_A(H_3O^+/H_2O) = 1$ (soit $pK_A = 0$) et $K_A(H_2O/OH^-) = 10^{-14}$ (soit $pK_A = 14$)

Remarques :

Un acide (resp. base) est d'autant plus fort(e) que la constante d'acidité du couple K_A est élevée (resp. faible) et la valeur de pK_A faible (resp. élevée).

On représente sur un axe gradué en pK_A les différents couples acido-basiques.



1.2.3 pH d'une solution aqueuse

Une espèce A prédomine devant une espèce B si $[A] > [B]$.

Une espèce A est majoritaire devant une espèce B si $[A] > 10[B]$.

Définition :

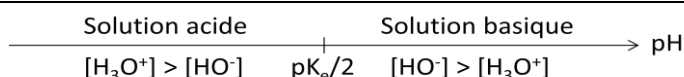
Le **pH** est défini à partir de l'activité des ions oxonium H_3O^+ selon :

$$pH = -\log(a_{H_3O^+})$$

En solution diluée :

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Une solution est acide (resp. basique) si les ions H_3O^+ (resp. OH^-) prédominent par rapport aux ions OH^- (resp. H_3O^+) dans la solution.



Remarque :

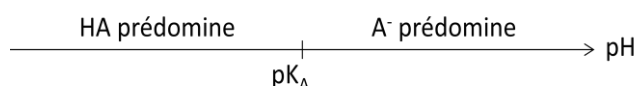
On montre la relation suivante entre le pH d'une solution et le pK_A d'un couple acide-base :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Définition :

Le **diagramme de prédominance** d'un couple acide-base est établi en représentant sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des deux espèces du couple.

HA (resp. A^-) prédomine par rapport aux ions A^- (resp. HA) pour $pH > pK_A$ (resp. $pH < pK_A$).



1.3 Réactions de précipitation

1.3.1 Réaction de précipitation

Définition :

Un **précipité** est un solide produit dans un liquide lors d'une réaction chimique. On parle de **réaction de précipitation**. Un précipité est toujours électriquement neutre.

Un **équilibre de précipitation** est l'équilibre d'un précipité avec les ions qui le constituent.

Soit la réaction de dissolution suivante : $M_q X_{n(s)} \rightleftharpoons qM^{n+} + nX^{q-}$

M^{n+} est un ion chargé positivement. X^{q-} est un anion chargé négativement, il est échangé entre le cation et le solide.

Définition :

La **constante de solubilité** (ou produit de solubilité) K_s du solide $M_q X_{n(s)}$ correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce précipité. Il dépend de la température.

$$K_s = \left[X^{q-} \right]_{eq}^n \cdot \left[M^{n+} \right]_{eq}^q \quad \text{et} \quad pK_s = -\log K_s$$

La **solubilité**, s , d'un composé ionique est la quantité de matière de ce composé qui peut être dissoute dans un litre de solvant. Elle s'exprime en mol.L^{-1} .

1.3.2 Dissolution d'un composé ionique

Définition :

La **dissolution** est le passage en solution d'un composé dans un solvant. Un composé dissout est généralement caractérisé par la notation (aq).

Lorsqu'un précipité ne se dissout pas totalement en solution, on parle de **solution saturée**. La solution saturée est alors constituée d'un précipité solide et d'ions en solution, issus de la dissolution partielle du précipité. Au contraire, en l'absence de précipité, on parle de solution non-saturée.

1.3.3 Conditions de précipitation

Définition :

Soit une solution initialement non-saturée. On suppose que les ions présents en solution sont susceptibles de réagir selon une réaction de précipitation de produit de solubilité K_s . On note Q le quotient réactionnel.

$$Q = [X^{q-}]^n \cdot [M^{n+}]^q$$

- Si $Q < K_s$: la solution reste non saturée et l'équilibre de précipitation n'est jamais atteint.
- Si $Q > K_s$: il y a formation d'un précipité. La solution est saturée et l'équilibre de précipitation est atteint.
- À l'équilibre $Q_{eq} = K_s$.

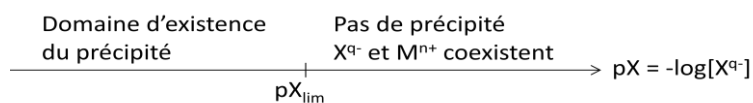
On se place en limite de précipitation (soit quand le précipité apparaît). La concentration en ions M^{n+} est égale à la concentration initiale c_i . On a alors :

$$\left[M^{n+}\right] \approx c_i \Rightarrow K_s = \left[X^{q-}\right]^n \cdot c_i^q \text{ et } \left[X^{q-}\right]_{\text{lim}} = \frac{K_s}{c_i^q}$$

En passant aux logarithmes :

$$-n \log [X^{q-}]_{\text{lim}} = -\log K_s + q \log c_i \quad \text{et} \quad pX_{\text{lim}} = -\log [X^{q-}] = \frac{1}{n}(pK_s + q \log c_i)$$

Le domaine d'existence du précipité s'obtient simplement le long d'un axe croissant en pX :



1.3.4 Facteurs d'influence de l'équilibre de précipitation

1.3.4.1 Influence de la température

En général, une réaction de dissolution d'un composé ionique est favorisée par une température élevée.

1.3.4.2 Effets d'ions communs

L'ajout d'ions communs à ceux libérés par un sel favorise la formation du précipité.

1.3.4.3 Influence du pH

Lorsque l'anion du sel est basique, le pH déplace l'équilibre de précipitation.

2 Diagramme potentiel-pH

2.1 Diagramme de l'eau

2.1.1 Eau oxydante

L'eau est un oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, soit H^+/H^0 avec $E_1^0 = 0,00\text{V}$. En milieu acide, on retrouve les couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ ou H^+/H_2 .

$$\text{H}_3\text{O}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} \quad \text{soit} \quad \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)} \Rightarrow E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{H}^+]}{P_{\text{H}_{2(g)}}^{1/2}}$$

Si $P(\text{H}_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$, on a alors :

$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \log [\text{H}^+] = E_1^0 - 0,06 \text{pH} = 0 - 0,06 \text{pH}$$

2.1.2 Eau réductrice

L'eau est un réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, soit $\text{O}^0/\text{O}^{-II}$ avec $E_2^0 = 1,23\text{V}$. En milieu acide, on écrit :

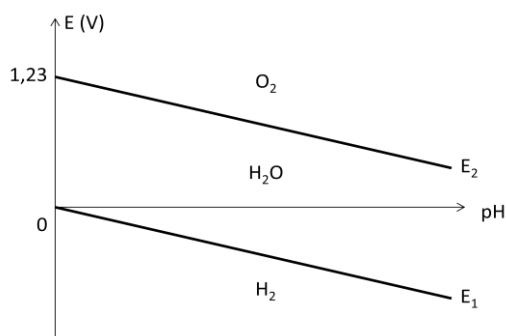
$$\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} \Rightarrow E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \sqrt{P_{\text{O}_{2(g)}}} [\text{H}^+]^2$$

Si $P(\text{O}_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$, on a alors :

$$E_2 = E_2^0 + 0,06 \log [\text{H}^+] = E_2^0 - 0,06 \text{pH} = 1,23 - 0,06 \text{pH}$$

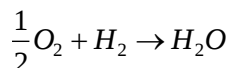
2.1.3 Tracé du diagramme

On obtient le diagramme suivant :



Remarque :

L'eau a une grande zone de stabilité thermodynamique. La réaction est totale dans le sens :

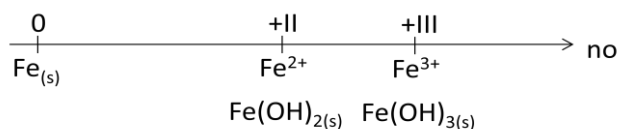


Tout couple redox dont le potentiel appartient au domaine de stabilité de l'eau est stable dans l'eau. Par contre, tout couple redox dont le point figuratif est à l'extérieur du domaine de stabilité doit soit oxyder l'eau en O_2 , soit la réduire en H_2 .

2.2 Diagramme du fer

2.2.1 Données

On prend en compte les no 0, +II et +III. Les différentes espèces sont résumées sur le diagramme :



On dispose des données thermodynamiques suivantes :

$$Fe^{3+} / Fe^{2+} : E_1^0 = 0,77V \quad \text{et} \quad Fe^{2+} / Fe_{(s)} : E_2^0 = -0,44V$$

$$Fe(OH)_{2(s)} : pK_s = 15 \quad \text{et} \quad Fe(OH)_{3(s)} : pK'_s = 38$$

On suppose que la concentration chaque forme en solution dans son domaine de prédominance est égale à une même concentration de tracé c_0 (très important pour la forme du diagramme) :

$$c_0 = [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.2.2 Domaines de prédominance

On recherche le pH de précipitation de chaque hydroxyde.



$$\text{Tant qu'il n'y a pas de trace de précipité : } [Fe^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Le précipité apparaît pour : } K_s = [Fe^{2+}][HO^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{h^2} \Rightarrow h^2 = c_0 \frac{K_e^2}{K_s} = 10^{-14} \Rightarrow pH = 7$$

$$\text{Alors la concentration en } Fe^{2+} \text{ devient : } [Fe^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} h^2 = 10^{13} h^2$$

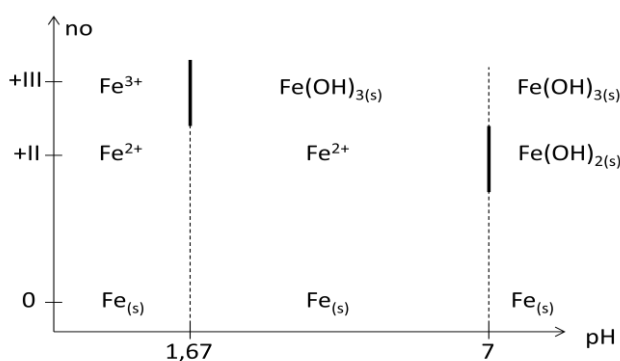


$$\text{Tant qu'il n'y a pas de trace de précipité : } [Fe^{3+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Le précipité apparaît pour : } K'_s = [Fe^{3+}][HO^-]^3 = c_0 \frac{K_e^3}{h^3} \Rightarrow h^3 = c_0 \frac{K_e^3}{K'_s} = 10^{-5} \Rightarrow pH = 1,67$$

$$\text{Alors la concentration en } Fe^{3+} \text{ devient : } [Fe^{3+}] = \frac{K'_s}{K_e^3} h^3 = 10^4 h^3$$

On peut donc en déduire le diagramme primitif : $no = f(pH)$



2.2.3 Mise en équation

2.2.3.1 Etude du couple II/0

$$\text{On a l'équation suivante : } Fe^{2+} + 2e^- = Fe_{(s)} \quad E = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{2+}] \quad \text{avec} \quad E_2^0 = -0,44V$$

$$\text{Si } pH \leq 7 : \quad [Fe^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = -0,47V$$

Si $\text{pH} \geq 7$: $[Fe^{2+}] = 10^{13} h^2 \Rightarrow E = -0,05 - 0,06 \text{pH}$

On vérifie la continuité du potentiel en $\text{pH} = 7$ pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

2.2.3.2 Etude du couple III/II

On a l'équation suivante : $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad E = E^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ avec $E^0 = 0,77V$

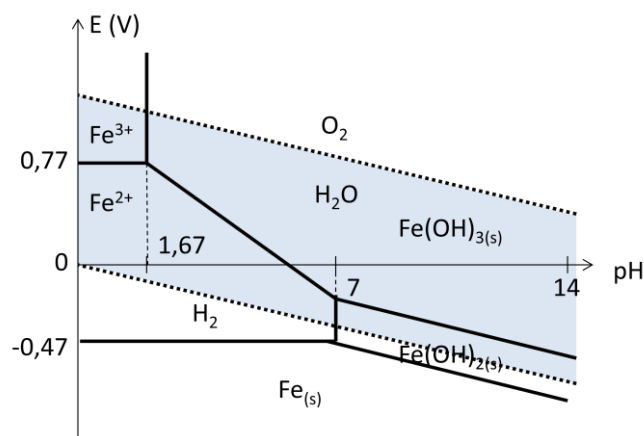
Si $\text{pH} \leq 1,67$: $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = 0,77V$

Si $1,67 \leq \text{pH} \leq 7$: $[Fe^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Fe^{3+}] = 10^4 h^3 \Rightarrow E = 1,07 - 0,18 \text{pH}$

Si $\text{pH} \geq 7$: $[Fe^{2+}] = 10^{13} h^2$ et $[Fe^{3+}] = 10^4 h^3 \Rightarrow E = 0,23 - 0,06 \text{pH}$

On vérifie toujours la continuité du potentiel en $\text{pH} = 1,67$ et 7 pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

2.2.4 Tracé et lecture du diagramme



2.2.4.1 Stabilité des no

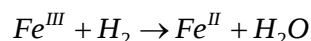
Pour tout pH, la frontière Fe^{III}/Fe^{II} est au-dessus de la frontière Fe^{II}/Fe^0 . Il ne se produit jamais de dismutation. On a la réaction totale : $2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+}$

2.2.4.2 Stabilité dans l'eau désaérée

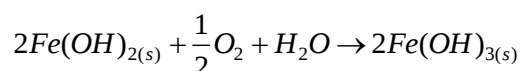
Fe^{II} et Fe^{III} ont des domaines de prédominance recouvrant partiellement le domaine de stabilité de l'eau : ils sont donc stables dans l'eau.

2.2.4.3 Stabilité dans l'eau aérée

Pour tout pH, l'eau est un oxydant plus faible que Fe^{III} , les frontières Fe^{III}/Fe^{II} sont au-dessus de la frontière H_2O/H_2 . Le sens thermodynamiquement favorisé est alors :



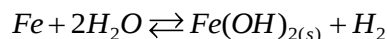
Par contre, le dioxygène (eau dite aérée) du couple O_2/H_2O a une frontière située au-dessus de la frontière Fe^{III}/Fe^{II} , il oxyde donc Fe^{II} en Fe^{III} . En milieu neutre :



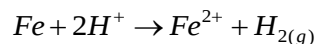
2.2.4.4 Attaque du fer

Le domaine du fer se trouve à l'extérieur du domaine de stabilité de l'eau : le fer est donc attaqué (corrosion).

En milieu neutre, l'eau (supposée non aérée) oxyde le métal faiblement :



En milieu acide, les ions H_3O^+ (à partir de HCl par exemple) oxydent le fer selon :

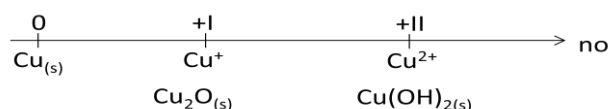


Le couple NO_3^-/NO ayant un oxydant plus puissant que le couple H^+/H_2 oxyde le fer en Fe^{3+} .

2.3 Diagramme du cuivre

2.3.1 Données

On prend en compte les no 0, +I et +II. Les différentes espèces sont résumées sur le diagramme :



On dispose des données thermodynamiques suivantes :

$$Cu^+ / Cu : E_1^0 = 0,52V \quad \text{et} \quad Cu^{2+} / Cu^+ : E_2^0 = 0,16V$$

$$Cu_2O : pK_{s_1} = 14 \quad \text{et} \quad Cu(OH)_2 : pK_{s_2} = 18,2$$

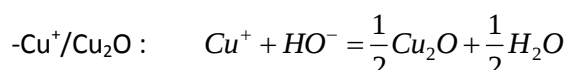
On suppose que chaque forme en solution dans son domaine de prédominance est égale à une même concentration de tracé c_0 (très important pour la forme du diagramme) :

$$c_0 = [Cu^+] = [Cu^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On se propose de retrouver tout ou partie de ces données sur le diagramme.

2.3.2 Domaines de prédominance

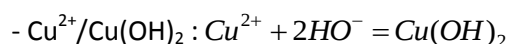
On recherche les pH de précipitation.



Tant qu'il n'y a pas de trace de précipité : $[Cu^+] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Le précipité apparaît pour : $K_{s_1} = [Cu^+][HO^-] = c_0 \frac{K_e}{h} \Rightarrow h = c_0 \frac{K_e}{K_{s_1}} \Rightarrow pH = 2,0$

Alors la concentration en Cu^+ devient : $[Cu^+] = \frac{K_{s_1}}{K_e} h = h$

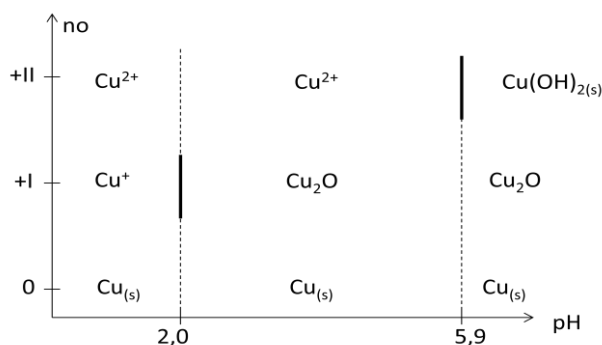


Tant qu'il n'y a pas de trace de précipité : $[Cu^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Le précipité apparaît pour : $K_{s_2} = [Cu^{2+}][HO^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{h^2} \Rightarrow h^2 = c_0 \frac{K_e^2}{K_{s_2}} \Rightarrow pH = 5,9$

Alors la concentration en Cu^{2+} devient : $[Cu^{2+}] = \frac{K_{s_2}}{K_e^2} h^2 = 10^{9,8} h^2$

On peut donc en déduire le diagramme primitif : $no = f(pH)$



2.3.3 Mise en équation

- Etude du couple I/0

On a l'équation suivante : $Cu^+ + e^- = Cu_{(s)}$ $E = E_1^0 + 0,06 \log [Cu^+]$

Si $pH \leq 2$: $[Cu^+] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = 0,40V$

Si $pH \geq 2$: $[Cu^+] = h \Rightarrow E = 0,52 - 0,06pH$

On vérifie la continuité du potentiel en $pH = 2$ pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

- Etude du couple II/I

On a l'équation suivante : $Cu^{2+} + e^- = Cu^+$ $E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$

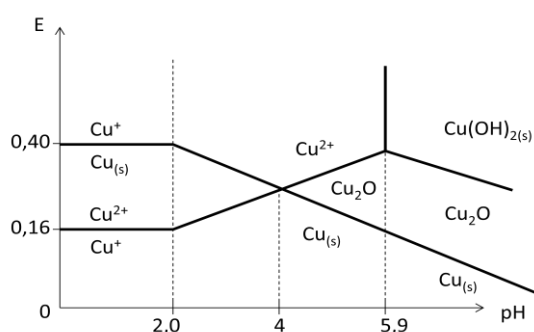
Si $pH \leq 2$: $[Cu^{2+}] = [Cu^+] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = 0,16V$

Si $2 \leq pH \leq 5,9$: $[Cu^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Cu^+] = h \Rightarrow E = 0,04 + 0,06pH$

Si $pH \geq 5,9$: $[Cu^{2+}] = 10^{9,8} h^2$ et $[Cu^+] = h \Rightarrow E = 0,75 - 0,06pH$

On vérifie toujours la continuité du potentiel en $pH = 2$ et $5,9$ pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

On peut tracer une première ébauche de diagramme :



On constate que les droites représentant les couples Cu^I/Cu^0 et Cu^{II}/Cu^I se coupent en $pH = 4$. Soit par le calcul : $0,52 - 0,06pH = 0,04 + 0,06pH \Rightarrow pH = 4$ et $E = 0,28V$

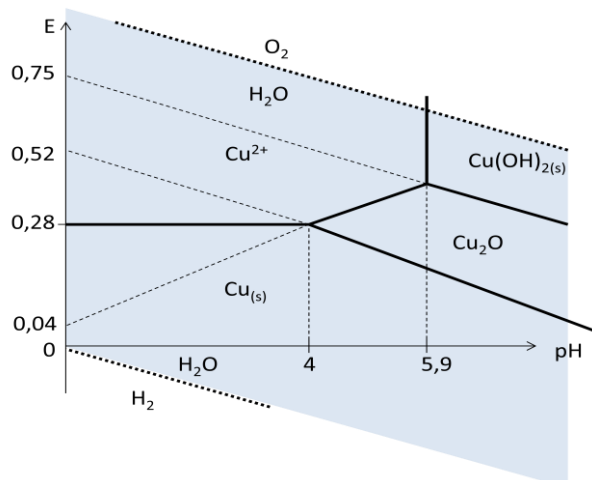
Pour $pH < 4$, les domaines de prédominance du Cu^I sont disjoints, il y a dismutation. Seules les espèces Cu^{II} et Cu^0 sont à envisager.

- Etude du couple II/0

On a l'équation suivante : $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ $E = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}]$

Si $\text{pH} \leq 2$: $[Cu^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = 0,28V \Rightarrow E_3^0 = 0,34V$

2.3.4 Tracé du diagramme



2.3.4.1 Lecture du diagramme

2.3.5 Lecture des données thermodynamiques :

- on trouve $E^\circ(Cu^{2+}/Cu)$ par sa valeur à $\text{pH} = 0$ et la valeur de la concentration de tracé, soit :

$$0,28 = E_{(Cu^{2+}/Cu)}^0 + 0,03 \log c_0 \Rightarrow E_{(Cu^{2+}/Cu)}^0 = 0,34V$$

- on trouve $pK_s(Cu(OH)_2)$ par la frontière de précipitation à $\text{pH} = 5,9$, soit :

$$K_{s_2} = [Fe^{2+}][HO^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{h^2} \Rightarrow pK_{s_2} = 18,2$$

- on trouve $E^\circ(Cu(OH)_2/Cu_2O)$, $E^\circ(Cu^{2+}/Cu_2O)$ et $E^\circ(Cu_2O/Cu)$ du prolongement des segments de droite jusqu'à $\text{pH} = 0$, soit :

à $\text{pH} \geq 5,9$:

$$2Cu(OH)_{2(s)} + 2e^- + 2H^+ = Cu_2O_{(s)} + 3H_2O \quad E = E_{(Cu(OH)_2/Cu_2O)}^0 - 0,06 \text{pH}$$

$$E_{(Cu(OH)_2/Cu_2O)}^0 = 0,75V$$

à $4 \leq \text{pH} \leq 5,9$:

$$2Cu^{2+} + 2e^- + H_2O = Cu_2O_{(s)} + 2H^+ \quad E = E_{(Cu^{2+}/Cu_2O)}^0 + 0,06 \log c_0 + 0,06 \text{pH}$$

$$E(\text{pH} = 0) = E_{(Cu^{2+}/Cu_2O)}^0 - 0,12 = 0,04V \Rightarrow E_{(Cu^{2+}/Cu_2O)}^0 = 0,16V$$

$$Cu_2O_{(s)} + 2e^- + 2H^+ = 2Cu_{(s)} + H_2O \quad E = E_{(Cu_2O/Cu)}^0 - 0,06 \text{pH}$$

$$E_{(Cu_2O/Cu)}^0 = 0,52V$$

Propriétés chimiques :

- Stabilité des no

Le cuivre II et cuivre 0 peuvent exister pour tout pH.

Le cuivre I se dismute en milieu acide.

Le cuivre est un métal peu réducteur (position élevée de sa frontière).

- Stabilité dans l'eau

Le cuivre métal a un domaine commun avec le domaine de stabilité de l'eau pour tout pH. Le cuivre n'est pas attaqué par l'eau non aérée, c'est un métal noble.

Par contre, il est attaqué lentement par l'eau aérée : $2Cu_{(s)} + O_{2(g)} + 2H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_{2(s)}$

Le cuivre sera aussi attaqué l'oxydant du couple NO_3^-/NO (acides à anion oxydant)

2.4 Lecture des diagrammes potentiel-pH

En premier lieu, il faut identifier les divers domaines en passant par un diagramme primitif $\text{no}=\text{f}(\text{pH})$.

La lecture des potentiels standards se fait pour $\text{pH} = 0$.

La lecture des pK_A ou pK_s se déduit des ruptures de pentes.

Le diagramme permet aussi de prévoir les propriétés chimiques des divers no : stabilité, propriétés oxydantes ($E > 0,5 \text{ V}$) ou réductrices ($E < 0 \text{ V}$).

La superposition de diagrammes permet de prévoir les réactions spontanées du point de vue thermodynamique. Deux espèces n'ayant pas de domaines de prédominance communs réagissent l'une sur l'autre. Avec l'eau, on peut prévoir la corrosion des métaux (hydrométallurgie).