

Pour la construction, à 298 K, du diagramme $E - \text{pH}$ du mercure, on choisit les conditions aux frontières suivantes :

- on fixe une concentration totale en ions mercure dissous (I) et (II) égale à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
 - quand deux espèces solubles apparaissent dans un équilibre chimique, le rapport de leurs concentrations est fixé à 1 ;
 - s'il s'agit d'un équilibre entre une espèce solide et une espèce soluble, la concentration de l'espèce soluble est choisie égale à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
1. Calculer le nombre d'oxydation du mercure pour chacune des espèces considérées dans la construction du diagramme.
 2. Attribuer un domaine à chaque espèce en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.
 3. Attribuer à chacun de ces domaines un qualificatif parmi : domaines de corrosion (formation d'ions), de passivation (protection par la formation d'un oxyde) et d'immunité (stabilité du métal au degré d'oxydation 0) du mercure ? Préciser si le mercure est stable dans l'eau désaérée ? dans l'eau aérée ? Justifier chaque réponse.
 4. Etablir, à partir des données et des conventions de tracé choisies, l'équation des frontières **A/C** et **A/B**. Calculer la pente de la frontière **B/C**.
 5. Ecrire l'équation-bilan de la réaction ayant lieu lorsqu'on augmente le pH d'une solution aqueuse contenant l'espèce **C**. Comment se nomme ce type de réaction ?

Lorsqu'on recherche des ions du mercure en solution aqueuse, on peut opérer de la manière suivante :

- Déposer une goutte de solution aqueuse acidifiée contenant éventuellement des ions du mercure sur une lame de cuivre préalablement polie.
 - Attendre quelques instants et laver la lame de cuivre à l'eau.
 - S'il se forme un amalgame blanc brillant sur la lame de cuivre, la solution contient alors des ions du mercure.
6. Pourquoi la solution contenant des ions du mercure doit-elle être acidifiée ? Pourquoi doit-on attendre ?
 7. Pour quels ions du mercure ce protocole est-il valable ? Ecrire les équations-bilan des réactions possibles en milieu acide.

Données à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Hg}_{2+}^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}_{2+}^{2+}(\text{aq})) = 0,92 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Hg}_{2+}^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}(\ell)) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) = 0,34 \text{ V}$

On donne, $K_3 = 10^{-2,3}$, la constante d'équilibre associée à la réaction (3) suivante :



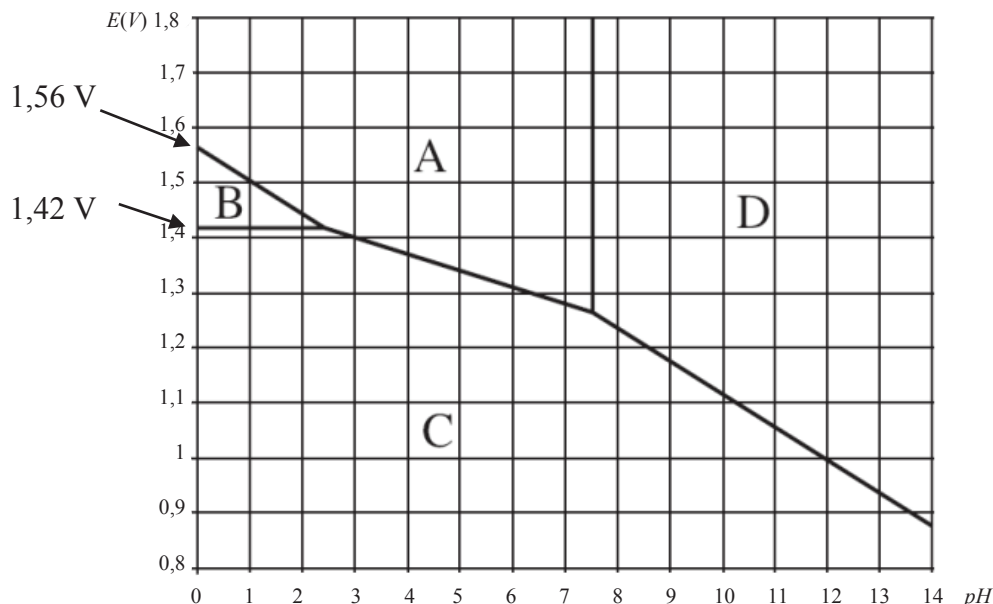
Entraînement 2

CCINP MP 2019

Les locaux de collecte du lait d'une bergerie doivent être sains donc régulièrement désinfectés. L'entretien des sols peut se faire par l'eau de Javel (et/ou l'eau oxygénée qui peut servir à nettoyer les ongles des sabots pour éviter le piétin qui est une maladie) et on enduit de chaux les murs intérieurs des bergeries.

- Le chlore Cl est caractérisé par $Z = 17$: indiquer sa structure électronique ainsi que celle de l'ion chlorure Cl^- . Indiquer les états d'oxydation du chlore dans le dichlore Cl_2 , l'ion chlorure Cl^- , l'ion hypochlorite ClO^- et l'acide hypochloreux HClO .

On donne en figure suivante le diagramme potentiel-pH qui tient compte de ces espèces pour une concentration $C = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



- Indiquer quelles sont les espèces A, B, C et D. À partir de la figure précédente, déterminer la constante d'acidité du couple HClO/ClO^- ainsi que les potentiels standard E° des couples $\text{HClO}/\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ et $\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-$.
- Écrire la réaction de dismutation du dichlore. Déterminer sa constante d'équilibre pour une mole de dichlore. L'eau de Javel est obtenue par action de la soude NaOH sur « l'eau de chlore » (solution aqueuse saturée de dichlore) : on obtient donc une solution aqueuse basique, mélange équimolaire de chlorure de sodium NaCl et d'hypochlorite de sodium NaClO . Écrire la réaction bilan.

Entraînement 3

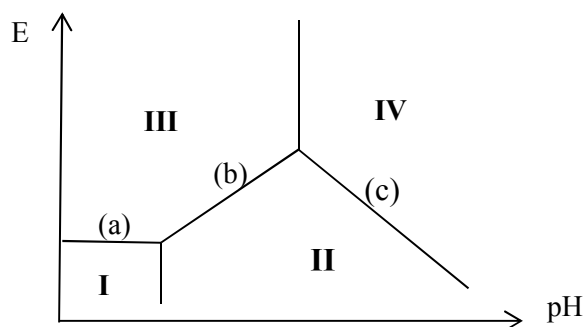
CCINP PSI 2014

Les espèces prises en compte sont : $\text{Cu}_{(\text{s})}$, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$, $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$. On ne tient donc pas compte du degré d'oxydation +III.

On supposera que la concentration totale en espèces dissoutes vaut $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Classer les espèces par degré commun d'oxydation et déterminer pour chaque degré d'oxydation les domaines de prédominance de chacune des espèces en fonction du pH (sans calcul de frontière).

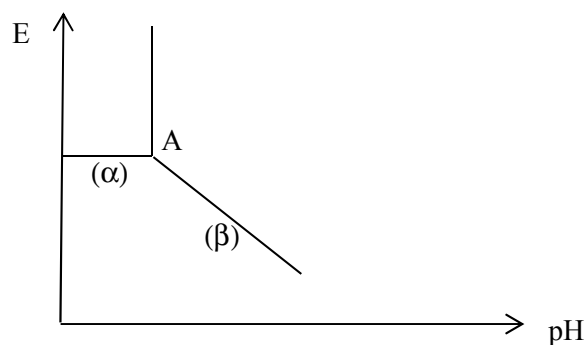
L'allure du diagramme $E - \text{pH}$ du couple $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ est le suivant :



- Reproduire l'allure de ce diagramme $E - \text{pH}$ en y plaçant les espèces numérotées de I à IV.
- Quelle est la valeur du potentiel du segment horizontal (a) ?
- Déterminer la pente puis l'équation complète du second segment (b).

On admettra que la pente du troisième segment (c) est de $-0,06 \text{ V/unité de pH}$.

L'allure du diagramme $E - \text{pH}$ du couple $\text{Cu(I)}/\text{Cu(0)}$ est le suivant :



- Déterminer les coordonnées du point A ainsi que la pente du second segment (β). En déduire l'équation complète du segment (β).
- Superposer les deux diagrammes $E - \text{pH}$ précédents. Commenter. Préciser le pH d'intersection des segments (b) et (β).
- Donner l'équation du potentiel correspondant à la frontière $\text{Cu(II)}/\text{Cu(0)}$ pour $\text{pH} < 3$. Est-il nécessaire d'étudier ce couple pour $\text{pH} > 3$? Justifier.
- Reproduire le diagramme $E - \text{pH}$ du cuivre fourni. Compléter la frontière manquante et placer les différentes espèces du cuivre. La représentation doit être claire et soignée car elle servira à nouveau par la suite.
- On considère la réaction chimique : $2 \text{Cu}^+_{(\text{aq})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$. Comment nomme-t-on ce type de réaction ? Evaluer sa constante d'équilibre K° .

L'eau (ou ses ions) peut agir comme oxydant ou comme réducteur.

Dans cette partie, on supposera les pressions égales à la pression standard, soit $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = P^\circ$ avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$ ou 10^5 Pa .

- Ecrire les deux demi-réactions d'oxydoréduction dans lesquelles interviennent les couples de l'eau.
- Corriger les deux équations des deux droites $E = f(\text{pH})$, figurant dans le diagramme $E - \text{pH}$ de l'eau.
 - $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} : E = 1,23 + 0,060 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{(c^\circ)^4} \right) = 1,23 - 0,240\text{pH}$
 - $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 : E = 0,060\text{pH}$.
- Superposer le diagramme $E - \text{pH}$ de l'eau sur le diagramme $E - \text{pH}$ du cuivre tracé précédemment.
- Pourquoi le cuivre est-il qualifié de métal noble ? Justifier son utilisation dans la marine antique (scaphandre, poulie...). Connaissez-vous d'autres métaux nobles ? En citer deux.

Données :

- $E^\circ(\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}) = 2,3 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
- $pK_{s1}(\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}) = 30$
- $pK_{s2}(\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}) = 20$

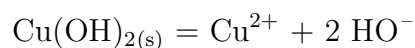
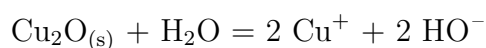
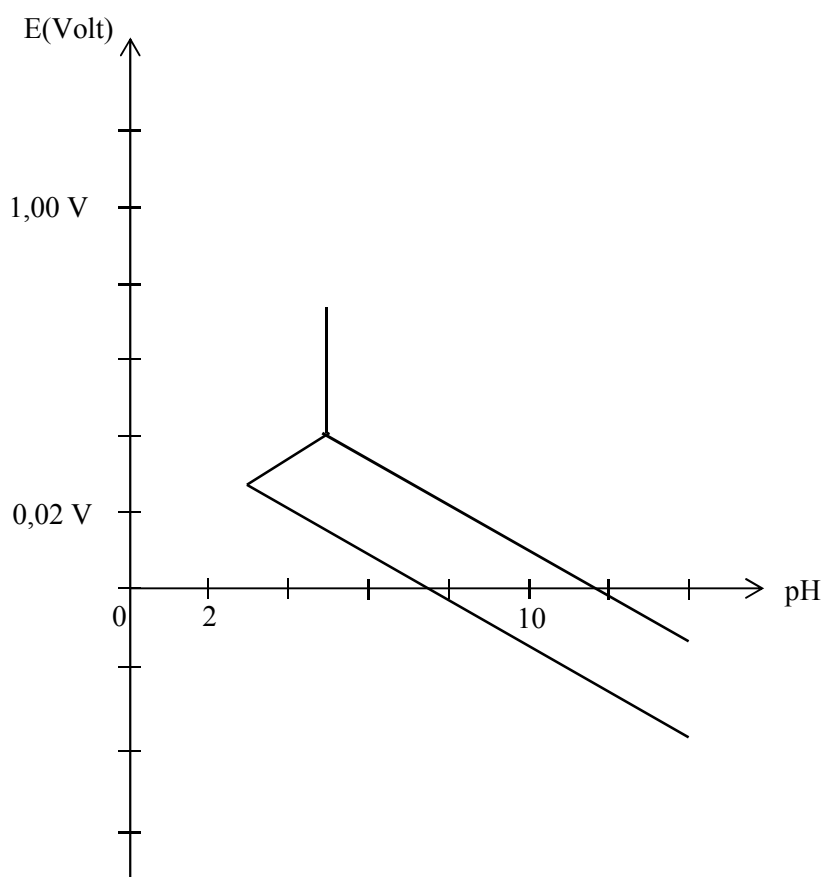


Diagramme $E - \text{pH}$ du cuivre :



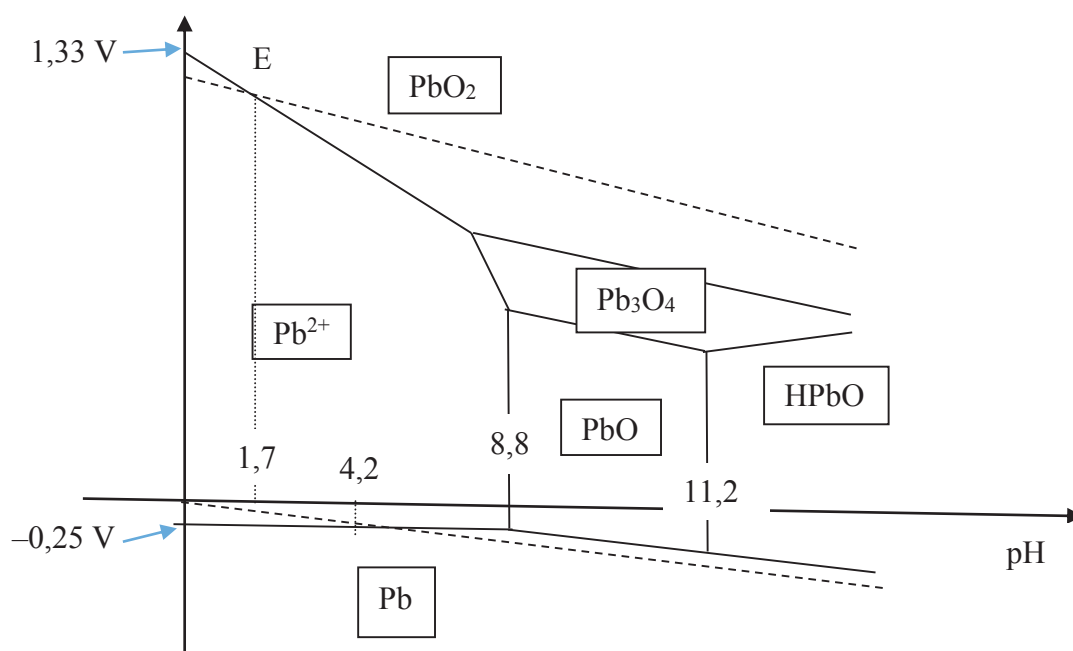
Entraînement 4

CCINP MP 2017

En France, après plusieurs reports d'interdiction, la grenaille de plomb est théoriquement interdite depuis l'arrêté du 21 mars 2002 sur les zones humides ou pour des tirs portant vers des zones humides. Il s'agit d'une mesure de protection des espèces animales et de l'homme car le plomb est un produit hautement toxique, mutagène, potentiellement cancérigène et inutile à l'organisme.

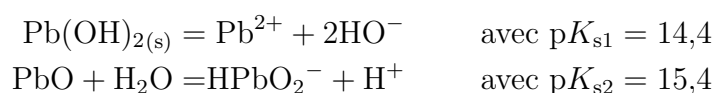
La maladie consécutive à l'ingestion de plomb s'appelle le saturnisme. Elle engendre de graves troubles et est mortelle pour le gibier et les jeunes enfants. Dans l'organisme le plomb, sous la forme de l'ion plombeux Pb^{2+} , après passage par le sang se fixe sur les os dans lesquels il remplace l'ion calcium Ca^{2+} . Sa période (temps de demi-vie) vaut 30 jours dans les tissus mous et 20 ans dans les os et les dents. Il s'agit donc d'un grave problème de santé publique à endiguer. La législation française considère qu'une eau potable ne doit pas contenir plus de $10 \mu\text{g}$ d'élément Pb par litre.

On donne, sur la figure suivante, le diagramme potentiel-pH du plomb à 25°C tracé pour une concentration $C = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en traits pleins. Les droites de l'eau sont représentées en tirets. Les pointillés servent à lire les valeurs numériques. Les seules espèces présentes en solution sont les ions Pb^{2+} et $(\text{HPbO}_2)^-$, les autres espèces oxydes et métal sont solides.



1. Indiquer quelle réaction peut se produire entre le plomb solide et une solution aqueuse acide et quelle réaction peut se produire entre le plomb solide et une eau acide aérée.
2. Les canards ingurgitent les grenailles dans leur gésier qui est fortement acide. Pourquoi sont-ils touchés par le saturnisme ?

Les réactions de mise en solution sont liées aux équilibres :

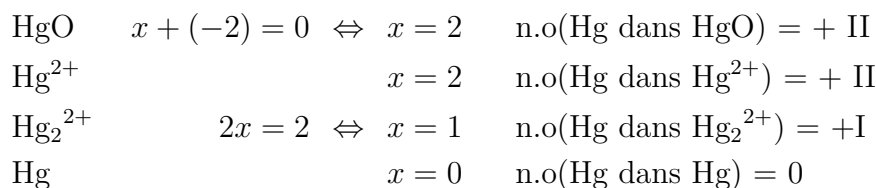


3. Établir que la solubilité s du plomb dans l'eau est la somme de deux termes qui dépendent du pH.
Montrer que la solubilité passe par un extremum pour un pH dont vous établirez l'expression.
Exprimer le minimum de solubilité en $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ sachant que la masse molaire du plomb vaut $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

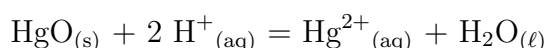
Corrections

Entraînement 1

1. Nombre d'oxydation du mercure dans :



2. Le nombre d'oxydation augmente de bas en haut sur le diagramme $E - \text{pH}$. Pour le degré d'oxydation + II, l'équilibre entre espèces est :



$\text{HgO}_{(s)}$ capte les protons donc son domaine sera à droite de $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$. Les domaines sont :

- **A** : Domaine de prédominance de $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$,
 - **B** : Domaine d'existence de $\text{HgO}_{(s)}$,
 - **C** : Domaine de prédominance de $\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$,
 - **D** : Domaine d'existence de $\text{Hg}_{(l)}$.
3. Les domaines de corrosion sont **A** et **C**, le domaine de passivation est **B**, le domaine d'immunité est **D**.
 Le mercure et l'eau possèdent un domaine commun sur le diagramme, donc le mercure est stable dans l'eau désaérée.
 Le mercure et le dioxygène ne possèdent pas de domaine commun sur le diagramme, donc le mercure n'est pas stable dans l'eau aérée.

4. Equation de frontière **A** ($\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$) / **C** ($\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$) :

- Demi-équation : $\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)} = 2 \text{Hg}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^-$
- Relation de Nernst :

$$E = E^\circ(\text{Hg}^{2+}_{(aq)}/\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}] \times C^\circ} \right)$$

- Convention de frontière : $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{fr}} = [\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{fr}}$
 Convention de tracé : $[\text{Hg}^{2+}] + [\text{Hg}_2^{2+}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\Rightarrow [\text{Hg}^{2+}]_{\text{fr}} = [\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{fr}} = 0,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Equation de frontière :

$$\begin{aligned}
 E &= E^\circ(\text{Hg}^{2+}_{(aq)}/\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{fr}}^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{fr}} \times C^\circ} \right) \\
 &= 0,92 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{(0,5 \times 10^{-1})^2}{0,5 \times 10^{-1} \times 1,0} \right) \\
 &= 0,92 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{(0,5 \times 10^{-1})^2}{0,5 \times 10^{-1} \times 1,0} \right) \\
 &= 0,88 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Valeur cohérente avec le graphique.

Equation de frontière **A** ($\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$) / **B** ($\text{HgO}_{(\text{s})}$) :

- Constante d'équilibre K_3 :

$$K_3 = \frac{1 \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{éq}} \times C^\circ \times 1^3}$$

- Convention de tracé : $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{fr}} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- pH à la frontière :

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{fr}} &= -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fr}}}{C^\circ}\right) = -\frac{1}{2} \log\left(K_3 \times \frac{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{fr}}}{C^\circ}\right) \\ &= -\frac{1}{2} \log\left(10^{-2,3} \times \frac{1,0 \times 10^{-1}}{1,0}\right) = 1,7 \end{aligned}$$

Valeur cohérente avec le graphique.

Equation de frontière **B** ($\text{HgO}_{(\text{s})}$) / **C** ($\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$) :

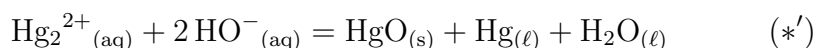
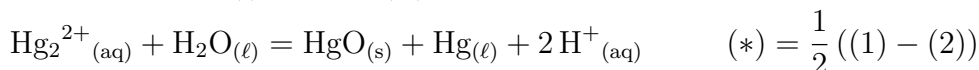
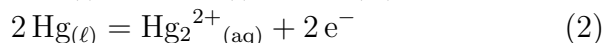
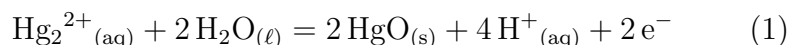
- Demi-équation : $\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = 2 \text{HgO}_{(\text{s})} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$
- Relation de Nernst :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{HgO}_{(\text{s})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{1^2 \times [\text{H}^+]_{\text{éq}}^4 \times C^\circ}{(C^\circ)^4 \times [\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{éq}} \times 1^2}\right) \\ &= E^\circ(\text{HgO}_{(\text{s})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{C^\circ}{[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{éq}}}\right) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{éq}}^4}{(C^\circ)^4}\right) \\ &= E^\circ(\text{HgO}_{(\text{s})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{C^\circ}{[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{éq}}}\right) - \frac{0,12}{\text{pH}} \end{aligned}$$

- Conclusion : la pente vaut $-0,12 \text{ V}$ par unité de pH.

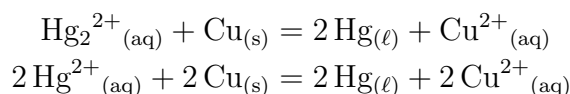
Une lecture graphique approximative fournit une pente $\frac{0,76-0,89}{2,9-1,7}$ soit $-0,11 \text{ V}$ par unité de pH ce qui est compatible.

5. L'espèce associée au domaine **C** est l'oxydant du couple $\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Hg}_{(\ell)}$ et le réducteur du couple $\text{HgO}_{(\text{s})} / \text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$. Lors d'une augmentation de pH, son domaine associé sur le diagramme $E - \text{pH}$ disparaît. Cela provient de la réaction de dismutation (*) ou (*') :



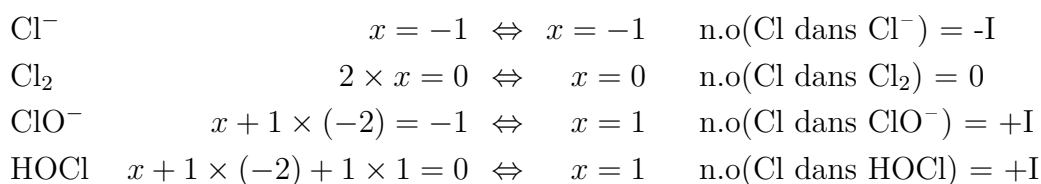
6. Le fait de se placer en milieu acide permet d'éviter la formation de $\text{HgO}_{(\text{s})}$ dans le cas de $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$, et pour rester dans son domaine de stabilité pour $\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$. En outre en milieu basique $\text{HgO}_{(\text{s})}$ pourrait posséder un domaine commun avec $\text{Cu}_{(\text{s})}$ et ne pas réagir. Il faut attendre quelques instants pour être sûr que suffisamment d'ions du mercure ont été en contact avec la lame de cuivre permet ainsi de repérer visuellement le lieu de réaction par formation du solide appelé amalgame.

7. La frontière du couple $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ dépend de la concentration en ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, mais est généralement proche de E° soit 0,34V. $\text{Cu}_{(\text{s})}$ présente donc des domaines disjoints avec $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$, le protocole est donc valable pour ces deux ions. Les équations de réaction sont :



Entraînement 2

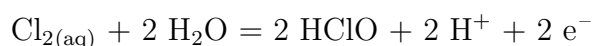
1. Configuration électronique à l'état fondamental du chlore : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
 Configuration électronique à l'état fondamental de l'ion chlorure : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$



2. Le nombre d'oxydation croit de bas en haut sur le diagramme, et HOCl est la forme acide du couple HOCl/ClO⁻, donc à la gauche de ce dernier sur le diagramme. Les espèces associées aux domaines sont donc HOCl pour A, ClO⁻ pour D, Cl₂ pour B et Cl⁻ pour C.

La constante d'acidité du couple HClO/ClO⁻ s'obtient à partir de l'équation de la frontière séparant les domaines associés à ces deux espèces, c'est-à-dire pH = 7,5. D'après la relation de Henderson $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HOCl}/\text{ClO}^-) + \log\left(\frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HOCl}]_{\text{éq}}}\right)$. Or à la frontière $[\text{HOCl}]_{\text{fr}} = [\text{ClO}^-]_{\text{fr}}$ donc $\text{pH}_{\text{fr}} = \text{p}K_a(\text{HOCl}/\text{ClO}^-) = 7,5$.

Le potentiel standard du couple HClO/Cl_{2(aq)} s'obtient à partir de l'équation de la frontière séparant les domaines associés à ces deux espèces, dont l'ordonnée à l'origine vaut 1,56 V. La demi-équation associée au couple est :



La relation de Nernst associée est :

$$\begin{aligned}E &= E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_{2(\text{aq})}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{HClO}]_{\text{éq}}^2 \times [\text{H}^+]_{\text{éq}}^2}{[\text{Cl}_2]_{\text{éq}} \times 1^2 \times (C^\circ)^3}\right) \\ &= E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_{2(\text{aq})}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{HClO}]_{\text{éq}}^2}{[\text{Cl}_2]_{\text{éq}} \times C^\circ}\right) - 0,06\text{pH}\end{aligned}$$

Ainsi $E_{\text{ord. orig.}} = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_{2(\text{aq})}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{HClO}]_{\text{éq}}^2}{[\text{Cl}_2]_{\text{éq}} \times C^\circ}\right)$. En supposant que la convention de frontière est $[\text{HClO}] = [\text{Cl}_2]$, comme $[\text{HClO}] + [\text{Cl}_2] = C = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on obtient $[\text{HClO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{C}{2} = 0,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Alors :

$$\begin{aligned}E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_{2(\text{aq})}) &= E_{\text{ord. orig.}} - \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{HClO}]_{\text{éq}}^2}{[\text{Cl}_2]_{\text{éq}} \times C^\circ}\right) \\ &= 1,56 - \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{(0,5 \times 10^{-1})^2}{0,5 \times 10^{-1} \times 1,0}\right) \\ &= 1,60 \text{ V}\end{aligned}$$

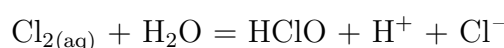
Par un raisonnement analogue, pour $\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-$ (demi-équation $2 \text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$)
 $E_{\text{frontière}} = 1,42 \text{ V}$ et :

$$E = E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cl}_2]_{\text{éq}} \times C^\circ}{[\text{Cl}^-]_{\text{éq}}^2} \right)$$

soit :

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-) &= E_{\text{frontière}} - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cl}_2]_{\text{frontière}} \times C^\circ}{[\text{Cl}^-]_{\text{frontière}}^2} \right) \\ &= 1,42 - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{0,5 \times 10^{-1} \times 1,0}{(0,5 \times 10^{-1})^2} \right) \\ &= 1,38 \text{ V} \end{aligned}$$

3. Par combinaison des demi-équations précédentes, la réaction de dismutation du dichlore est :



de constante d'équilibre :

$$K^\circ = 10^{\frac{1}{0,06}(E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2))} = 10^{\frac{1}{0,06}(1,38 - 1,60)} = 10^{-3,7}$$

La réaction pour obtenir l'eau de Javel est :



Entraînement 3

1. Calcul du nombre d'oxydation du cuivre :

Cu	$x = 0$	n.o(Cu dans Cu) = 0
Cu^{2+}	$x = 2$	n.o(Cu dans Cu^{2+}) = +II
Cu_2O	$2x + 1 \times (-2) = 0 \Leftrightarrow x = 1$	n.o(Cu dans Cu_2O) = +I
Cu^+	$x = 1$	n.o(Cu dans Cu^+) = +I
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$x + 2 \times (-2) + 2 \times 1 = 0 \Leftrightarrow x = 2$	n.o(Cu dans $\text{Cu}(\text{OH})_2$) = +II

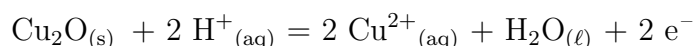
Pour le degré d'oxydation 0 il existe un seul domaine, associé à Cu. Pour le degré d'oxydation +I il existe deux domaines. Celui associé à Cu^+ est à gauche de celui associé à Cu_2O car $2 \text{Cu}^+ + 2 \text{HO}^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. De même pour le degré d'oxydation +II le domaine associé à Cu^{2+} est à gauche de celui associé à $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

2. Le nombre d'oxydation du cuivre augmente de bas en haut donc I correspond à Cu^+ , II à Cu_2O , III à Cu^{2+} et IV à $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
3. Le segment (a) correspond à la frontière entre Cu^{2+} et Cu^+ . La demi-équation associée est $\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$ et la relation de Nernst correspondante :

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{frontière}}}{[\text{Cu}^+]_{\text{frontière}}} \right)$$

En considérant que la convention de frontière est $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{frontière}} = [\text{Cu}^+]_{\text{frontière}}$,
 $E_{\text{frontière}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$

4. Le segment (b) sépare les domaines associés à Cu^{2+} et Cu_2O . La demi-équation associée est :



La relation de Nernst associée est :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}^2 \times 1}{1 \times [\text{H}^+]_{\text{éq}}^2} \right) \\ &= E^\circ(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^+) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right) + 0,06\text{pH} \end{aligned}$$

La pente vaut donc 0,06 V par unité de pH.

L'expression du segment (b) est donc de la forme $E = \alpha + 0,06\text{pH}$. Cherchons l'abscisse du point d'intersection avec le segment (a). La frontière entre I et II s'obtient à partir de la constante d'équilibre K_{s1} :

$$K_{s1} = \frac{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}}^2 \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}{(C^\circ)^4 \times 1 \times 1} = \frac{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}}^2 \times K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}$$

soit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}} \times K_e}{\sqrt{K_{s1}}}$$

Alors

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{frontière}} &= -\log \left(\frac{[\text{Cu}^+]_{\text{frontière}}}{C^\circ} \right) + \text{p}K_e - \frac{1}{2}\text{p}K_{s1} \\ &= -\log \left(\frac{10^{-2}}{1,0} \right) + 14,0 - \frac{1}{2} \times 30 \\ &= 1,0 \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\alpha = E - 0,06\text{pH} = 0,16 - 0,06 \times 1,0 = 0,10 \text{ V}$$

soit l'expression de (b) : $E_{(b)} = 0,10 + 0,06\text{pH}$.

5. Le segment (α) correspond à :

$$E = E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Cu}^+]}{C^\circ} \right) = 0,52 + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{10^{-2}}{1,0} \right) = 0,40 \text{ V}$$

La verticale au-dessus du point A correspond au segment entre les domaines I et II du diagramme précédent (frontière $\text{Cu}^+/\text{Cu}_2\text{O}$), soit $\text{pH}_A = 1,0$.

La frontière (β) sépare les domaines associés à Cu_2O et Cu , la demi-équation correspondante est $2 \text{Cu}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$ et la relation de Nernst :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}/\text{Cu}_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1 \times [\text{H}^+]_{\text{éq}}^2}{1^2 \times 1 \times (C^\circ)^2} \right) \\ &= E^\circ(\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}/\text{Cu}_{(s)}) - 0,06\text{pH} \end{aligned}$$

On en déduit $E^\circ(\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}/\text{Cu}_{(s)}) = E_{(\alpha)} + 0,06\text{pH}_A = 0,40 + 0,06 \times 1,0 = 0,46 \text{ V}$ et :

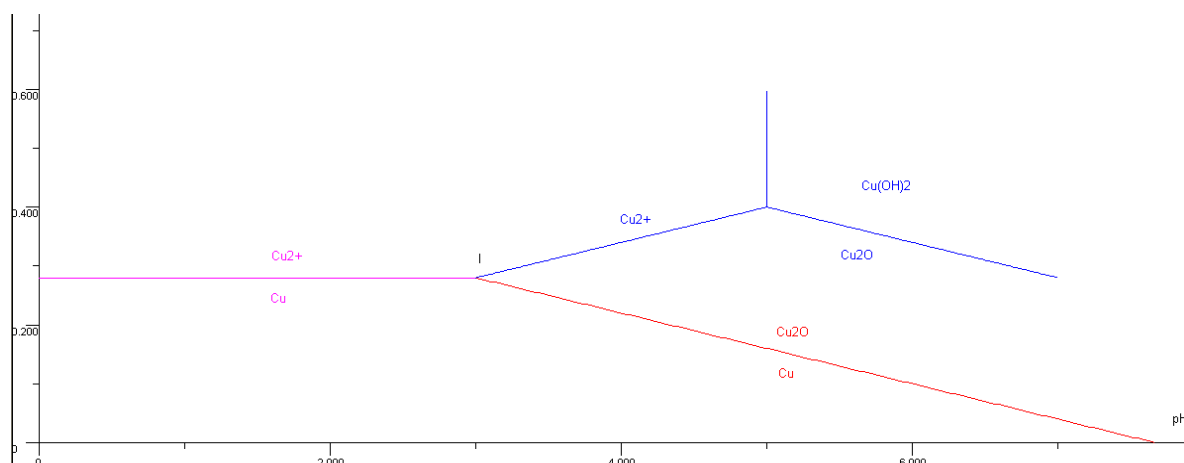
$$E_{(\beta)} = 0,46 - 0,06\text{pH}$$

6. La superposition des diagrammes précédents montre l'instabilité de Cu^+ , qui appartient à deux domaines disjoints. Il faut donc construire un nouveau diagramme, corrigé. Le point d'intersection des segments (b) et (β) s'obtient en résolvant $0,10 + 0,06\text{pH} = 0,46 - 0,06\text{pH}$ soit $\text{pH} = 3,0$.
7. Pour $\text{pH} < 3,0$ le couple à considérer est $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$. La demi-équation associée est $\text{Cu}_{(\text{s})} = \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^-$ et la relation de Nernst correspondante :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{C^\circ \times 1} \right) \\ &= 0,34 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{10^{-2}}{1,0} \right) \\ &= 0,28 \text{ V} \end{aligned}$$

Remarque : On pouvait aussi écrire $E = 0,46 - 0,06 \times 3,0$, ou $E = 0,10 + 0,06 \times 3,0$. Pour $\text{pH} > 3,0$, ce couple n'admet plus de frontière donc il n'est pas nécessaire de l'étudier. Le cuivre au degré d'oxydation +I est sous la forme $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$, qui ne dismute pas.

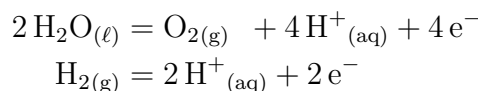
8. On obtient le diagramme suivant (*figure de collègue de CPGE*) :



9. La réaction $2 \text{Cu}^+_{(\text{aq})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ est une dismutation. La constante d'équilibre associée vaut :

$$K^\circ = 10^{\frac{1}{0,06} (E^\circ(\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}))} = 10^{\frac{1}{0,06} (0,52 - 0,16)} = 10^6$$

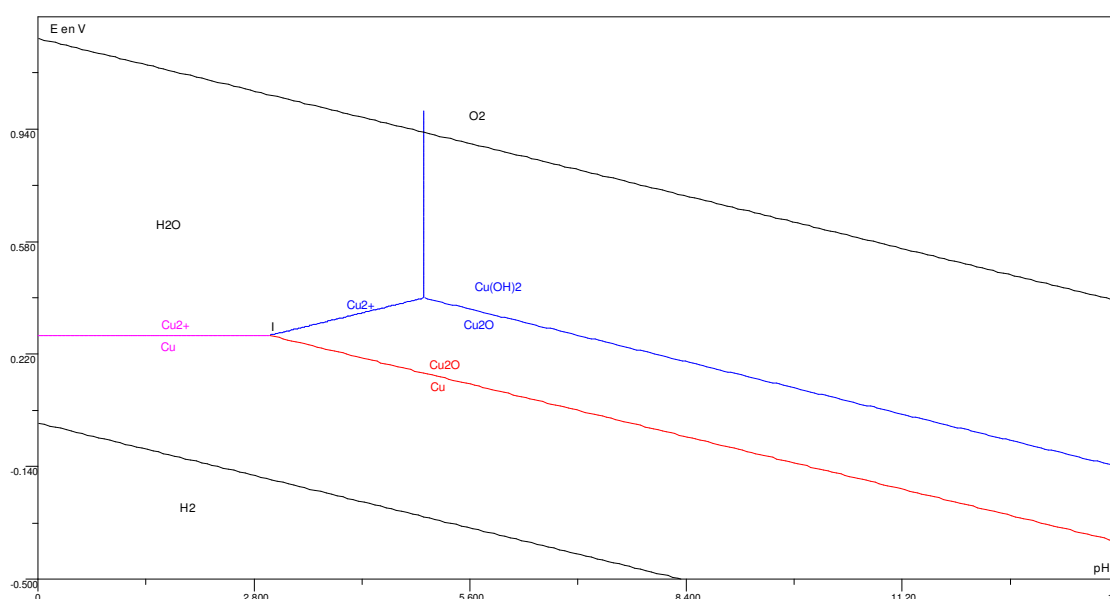
10. Demi-équations des couples de l'eau :



11. Pour la première proposition le nombre d'électrons échangés (4) a été oublié dans la relation de Nernst. Pour la seconde il s'agit d'une erreur de signe en passant de $\log \left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} \right)$ à pH.

- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E = 1,23 + \frac{0,060}{4} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{(C^\circ)^4} \right) = 1,23 - 0,060\text{pH}$
- $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: $E = -0,060\text{pH}$.

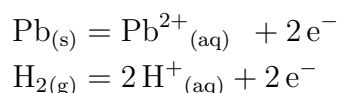
12. On obtient le diagramme suivant (*figure de collègue de CPGE*) :



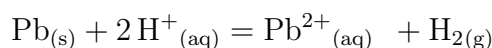
13. Le cuivre est qualifié de métal noble car $\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ possèdent un domaine commun, ce qui signifie que ces deux espèces peuvent coexister sans réagir. Les objets construits en cuivre peuvent donc être immergés avec un risque modéré de vieillissement prématuré. L'or et le platine sont deux autres métaux nobles.

Entraînement 4

1. Les domaines associés à $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ et $\text{Pb}_{(s)}$ sont disjoints en milieu acide ($\text{pH} < 4,2$). Ces deux espèces réagissent ensemble.
Demi-équations :

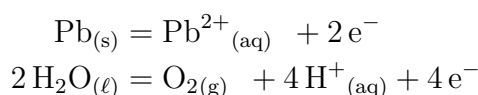


Equation-bilan :

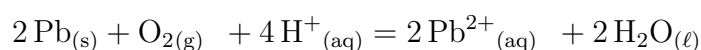


Dans une solution acide aérée, c'est-à-dire contenant O_2 dissous les ions Pb^{2+} qui seraient formés ne sont pas toujours stables. Pour $\text{pH} < 1,7$, $\text{O}_{2(aq)}$ et $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ possèdent un domaine commun donc l'oxydation du plomb peut s'arrêter à Pb^{2+} . Pour $\text{pH} > 1,7$ elle se déroule jusqu'à former $\text{PbO}_{2(s)}$.

- $\text{pH} < 1,7$:
Demi-équations :

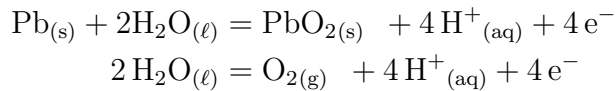


Equation de réaction :

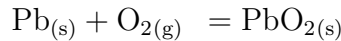


- pH > 1,7 :

Demi-équations :



Equation de réaction :



2. Les canards sont touchés par le saturnisme car les grenailles de plomb ingérées sont oxydées dans leur gésier acide, libérant les ions Pb^{2+} toxiques.

3. Expression de la solubilité : $s = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} + [(\text{HPbO}_2)^-]_{\text{éq}}$

Expressions des constantes K_{s1} et K_{s2} :

$$K_{s1} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}{1 \times (C^\circ)^3} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \times K_e^2 \times C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \times K_e^2 \times 10^{2\text{pH}}$$

$$K_{s2} = \frac{[(\text{HPbO}_2)^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}^+]}{1 \times 1 \times (C^\circ)^2} = \frac{[(\text{HPbO}_2)^-]_{\text{éq}}}{C^\circ} \times 10^{-\text{pH}}$$

Expression de la solubilité en fonction du pH :

$$s = K_{s1} \times \frac{C^\circ}{K_e^2 \times 10^{2\text{pH}}} + K_{s2} \times \frac{C^\circ}{10^{-\text{pH}}}$$

En notant $h = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$:

$$\begin{aligned} s &= K_{s1} \times \frac{h^2}{(C^\circ)^2} \times \frac{C^\circ}{K_e^2} + K_{s2} \times \frac{(C^\circ)^2}{h} \\ \frac{ds}{dh} &= 2 \times K_{s1} \times \frac{h}{(C^\circ)^2} \times \frac{C^\circ}{K_e^2} - K_{s2} \times \frac{(C^\circ)^2}{h^2} \end{aligned}$$

$\frac{ds}{dh} = 0$ équivaut donc à $h^3 = \frac{K_{s2} \times K_e^2}{2 \times K_{s1}} \times (C^\circ)^3$ soit :

$$\text{pH}_{\min} = -\log\left(\frac{h}{C^\circ}\right) = \frac{1}{3}(pK_{s2} + 2pK_e - pK_{s1} + \log(2))$$

Application numérique :

$$\text{pH}_{\min} = \frac{1}{3}(15,4 + 2 \times 14,0 - 14,4 + \log(2)) = 9,8$$

Solubilité au minimum :

$$\begin{aligned} s &= K_{s1} \times \frac{1}{(C^\circ)^2} \times (C^\circ)^2 \times \left(\sqrt[3]{\frac{K_{s2} \times K_e^2}{2 \times K_{s1}}}\right)^2 \times \frac{C^\circ}{K_e^2} + K_{s2} \times (C^\circ)^2 \times \frac{1}{C^\circ} \times \sqrt[3]{\frac{2 \times K_{s1}}{K_{s2} \times K_e^2}} \\ &= C^\circ \times \left(\sqrt[3]{\frac{K_{s2} \times K_e^2}{2 \times K_{s1}}}\right)^2 \times \frac{K_{s1}}{K_e^2} + K_{s2} \times C^\circ \times \sqrt[3]{\frac{2 \times K_{s1}}{K_{s2} \times K_e^2}} \end{aligned}$$

Application numérique :

$$s = 3,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3,5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 207,2 \times 3,5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} = 7,3 \times 10^2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Bien au-delà de la limite de potabilité.