

## électrochimie : produit de solubilité $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Concours technicien chimiste Lille 2007

L'eau est une molécule très stable, abondante sur terre et essentielle à la vie. C'est pourquoi l'eau a longtemps été considérée comme un élément chimique à part entière. Toutefois, peu après l'invention de la cellule voltaïque en 1800, Nicholson et Carlyle décomposèrent l'eau en dihydrogène et en dioxygène par électrolyse, prouvant ainsi qu'il s'agissait d'un composé chimique.

1. L'eau peut être vue comme du dihydrogène oxydé par le dioxygène. En conséquence, le dihydrogène peut être formé par réduction de l'eau, à partir d'une solution aqueuse de sulfate de sodium, au niveau d'une électrode de platine reliée au pôle négatif d'un générateur de courant continu. La solution proche de l'électrode devient basique. Ecrire une demi équation redox, équilibrée, rendant compte de la réduction de l'eau.  
**réponse** : couple oxydant / réducteur :  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$  :  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ .
2. L'eau peut être également vue comme du dioxygène réduit par le dihydrogène. En conséquence, le dioxygène peut être formé par oxydation de l'eau au niveau d'une électrode de platine reliée au pôle positif du générateur. Ecrire une demi équation redox, équilibrée, rendant compte de l'oxydation de l'eau.  
**réponse** : couple oxydant / réducteur :  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  :  $\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ .
3. Lorsque les électrodes sont constituées de cuivre, en début d'électrolyse, on observe un dégagement gazeux qu'au niveau d'une seule électrode. Ecrire une demi équation redox, au niveau de l'électrode où aucun gaz ne se produit.  
**réponse** : couple oxydant / réducteur :  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  :  $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ . (**oxydation du cuivre de l'anode**)
4. Une autre espèce présente en solution et susceptible d'être réduite est l'ion sodium. En solution aqueuse, la réduction de l'ion sodium ne se produit pas car l'eau est réduite avant l'ion sodium. Cependant, comme Humphrey Davy l'a découvert en 1807, le sodium peut être obtenu par électrolyse du chlorure de sodium fondu. En vous basant sur les observations des questions précédentes, affecter les processus redox à leur potentiel standard ( en volts).

processus	potentiel
réduction de l'ion $\text{Cu}^{2+}$	+0,340
réduction du dioxygène	-2,710
réduction de l'eau	-0,830
réduction de l'ion sodium $\text{Na}^+$	0,000
réduction de l'ion hydronium $\text{H}_3\text{O}^+$	1,230

### 5. **réponse** :

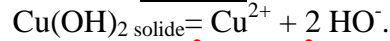
réduction de l'ion sodium  $\text{Na}^+$  : **couple  $\text{Na}^+ / \text{Na}$  : -2,71 V**  
réduction de l'eau : **couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$  : -0,830**  
réduction de l'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  : **couple  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$  : 0,00 V**  
réduction de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  : **couple  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  : + 0,34 V**  
réduction du dioxygène :  **$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  : 1,23 V**

---

Le potentiel d'électrode est affecté par d'autres réactions qui se produisent au voisinage de l'électrode. Le potentiel d'une électrode de cuivre plongée dans une solution d'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , à 0,100 mol/L, varie lors de la précipitation de l'hydroxyde  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . La précipitation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  débute à  $\text{pH}=4,84$ .

1. Déterminer le produit de solubilité  $K_s$  de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  à 25 °C (  $K_e = 1,00 \cdot 10^{-14}$  )

**réponse :**



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

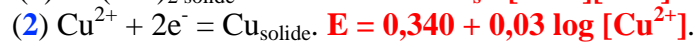
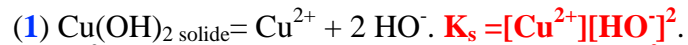
$$\text{avec } [\text{Cu}^{2+}] = 0,100 \text{ mol/L}$$

$$\text{et } [\text{HO}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / 10^{-4,84} = 10^{-9,16} \text{ mol/L} ; [\text{HO}^-]^2 = 10^{-18,32} = 4,79 \cdot 10^{-19}.$$

$$K_s = 4,79 \cdot 10^{-20}$$

2. Calculer le potentiel standard correspondant à la réaction :  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ solide} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{\text{solide}} + 2\text{OH}^-_{\text{aq}}$  (3)

**réponse :**



(1) + (2) donne (3).

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

$$E = 0,340 + 0,03 \log (K_s / [\text{HO}^-]^2)$$

$$E = 0,340 + 0,03 \log K_s - 0,06 \log [\text{HO}^-].$$

Le potentiel standard est :  $E^\circ = 0,340 + 0,03 \log K_s$

$$E^\circ = 0,340 + 0,03 \log 4,79 \cdot 10^{-20} = 0,340 - 0,580 ; E^\circ = -0,240 \text{ V}.$$