

Électrochimie - II Activité : Rappels acide/base et Diagrammes potentiel-pH

Important : Les questions marquées avec une * sont pour les élèves à l'aise et en avance ou qui ont déjà fini l'activité.

1 Rappels

1.1 Réaction acide-base

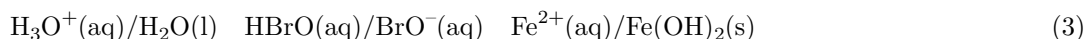
Définitions : On appelle réaction acide-base une réaction où il y a échange de protons H^+ , l'acide *cède* un ou plusieurs H^+ à la base qui les capte. Une réaction type est



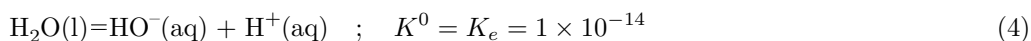
ici l'acide est AH, la base A^- , K_a est la **constante d'acidité**, constante d'équilibre de cette réaction. On a donc

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (2)$$

1. Écrire les équations de réaction acide/base pour les couples suivants



Définitions : En solution aqueuse, l'équilibre chimique suivant *d'autoprotolyse de l'eau* est toujours respecté



On introduit le pK_a comme

$$pK_a = -\log K_a \quad (5)$$

on rappelle la formule du $pH = -\log [H^+]$.

On dit qu'une espèce *prédomine* sur l'autre espèce du couple si la concentration de la première est bien plus importante que la concentration de la seconde.

2. Montrer alors que pour un couple acide-base donné on a donc

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (6)$$

3. Donner une relation entre la concentration en base $[A^-]$ et la concentration en acide $[AH]$ lorsque $pH = pK_a + 1$.
4. En déduire l'espèce qui prédomine lorsque $pH > pK_a$. Faire de même pour $pH < pK_a$. Est-ce logique au vu du sens physique du pH ?

Pour prédire l'existence d'une réaction spontanée entre deux couples acide/base de pK_a différents, on peut également utiliser la règle du "gamma" en faisant cette fois un axe en pK_a . Il faut se rappeler que la base est l'analogue de l'oxydant et l'acide du réducteur, on place donc la base à gauche de l'axe et l'acide à droite.

Couple acide/base	pK_a
$\text{HIO}_4(\text{aq})/\text{IO}_4^-(\text{aq})$	1.6
$\text{HCrO}_4(\text{aq})/\text{CrO}_4^-(\text{aq})$	6.4
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}_2^-(\text{aq})$	11.6

TABLE 1 – pK_a de différents couples acide/base

5. D'après le tableau 1, prédire si il y a réaction acide/base lorsque l'on mélange les espèces suivantes et si oui, écrire l'équation de réaction

- $\text{HIO}_4(\text{aq})$ et $\text{HO}_2^-(\text{aq})$
- $\text{IO}_4^-(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
- $\text{CrO}_4^-(\text{aq})$ et $\text{HO}_2^-(\text{aq})$
- * $\text{HIO}_4(\text{aq})$ et $\text{HCrO}_4(\text{aq})$ et $\text{HO}_2^-(\text{aq})$

1.2 Diagramme de prédominance / d'existence

On vient de voir que pour $pH > pK_a$ la base prédomine sur l'acide et pour $pH < pK_a$ l'acide prédomine. On peut donc construire un diagramme de prédominance comme sur la figure 1.

On peut combiner les diagrammes de prédominance de deux couples. Si deux espèces n'ont pas de domaine commun de prédominance, lorsqu'on les met en contact elles réagissent, on retrouve la règle du gamma.

Remarque importante : Que ce soit pour un couple acide/base ou rédox, si l'une des espèces du couple est solide on parle alors de *diagramme d'existence*, le solide n'existant plus au delà de la frontière.

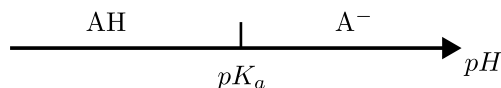


FIGURE 1 – Diagramme de prédominance pour un couple acide/base

6. Faire le diagramme de prédominance du couple $\text{HCrO}_4(\text{aq})/\text{CrO}_4^-(\text{aq})$, faire bien apparaître la valeur du pK_a .
7. Faire un diagramme de prédominance combinant les couples $\text{HIO}_4(\text{aq})/\text{IO}_4^-(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}_2^-(\text{aq})$. Retrouver le fait que $\text{HIO}_4(\text{aq})$ et $\text{HO}_2^-(\text{aq})$ réagissent si on les met en contact.
8. * On souhaite faire la même chose pour un couple rédox. À l'aide de la relation de Nernst, montrer que si $E > E^0$ alors l'oxydant prédomine devant le réducteur et qu'inversement si $E < E^0$, $a(\text{Ox}) < a(\text{Red})$ le réducteur prédomine devant l'oxydant.
9. Si on n'a pas fait la question précédente, admettre que pour $E > E^0$ l'oxydant prédomine et qu'inversement pour $E < E^0$ c'est le réducteur. Faire le diagramme de prédominance du couple rédox $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.
10. Faire le diagramme d'existence du couple $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$

2 Diagramme potentiel-pH

2.1 Description d'un diagramme

Si on combine les diagrammes de prédominance qu'on vient de voir, en mettant le diagramme acide/base horizontalement et celui rédox verticalement on obtient un diagramme potentiel-pH ou diagramme E -pH.

Pour se repérer dans ce diagramme

- En bas du diagramme on a donc des espèces réductrices (de nombre d'oxydation faible) et en haut des espèces oxydantes (de nombre d'oxydation élevé).
- À gauche du diagramme on a donc des acides et à droite des bases.
- Une frontière horizontale sépare un couple rédox.
- Une frontière verticale sépare un couple acide/base.
- Une frontière oblique sépare un couple qui est à la fois un couple acide/base et un couple rédox (présence de H^+ et d'électrons dans la demi-équation).

Un exemple est donné pour l'élément fer sur la figure 2.

11. Placer les espèces suivantes dans la zone correspondante sur la figure 2

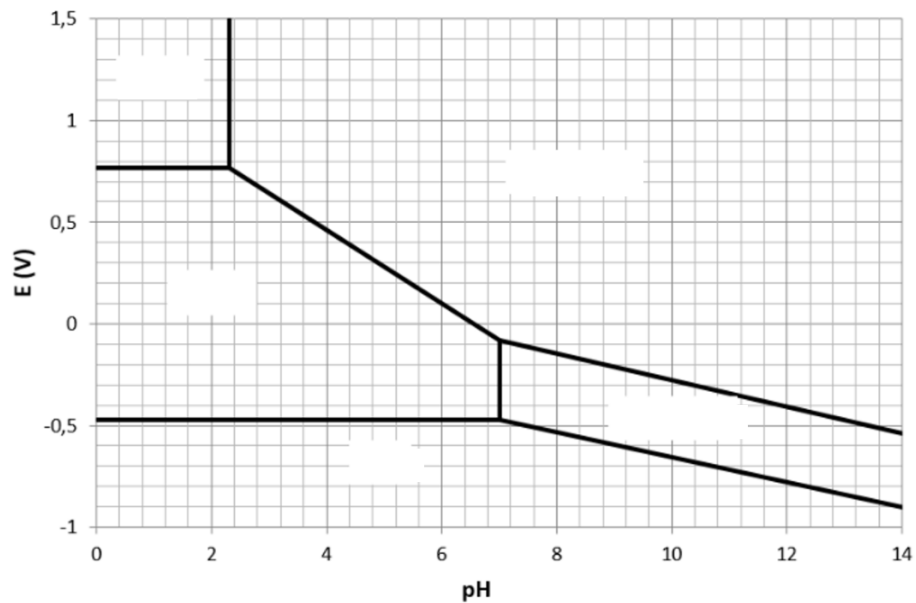
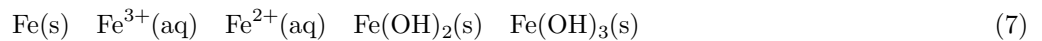


FIGURE 2 – Diagramme potentiel-pH du fer.

12. * Écrire les demi-équations ou équations se passant aux frontières et vérifier que c'est logique vis à vis de la forme de la frontière.

Remarque : Ce diagramme est tracé pour une certaine concentration en Fer dissout qu'on appelle *concentration de tracé* c_t . Ici, $c_t = 0,10 \text{ mol/L}$. Pour une autre concentration de tracé, l'allure du diagramme peut changer.

2.2 Dismutation et médiamutation

Définition :

- Une *dismutation* est une réaction d'oxydoréduction où une seule espèce joue **à la fois** le rôle d'oxydant et de réducteur. Un élément se trouvant initialement avec un seul nombre d'oxydation se trouve, après la réaction sous la forme de deux espèces, l'une oxydée et l'autre réduite.
- Une *médiamutation* est la réaction inverse d'une dismutation.

Exemples :

13. Le dichlore appartient aux couples $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ et $\text{ClO}_3^-(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})$. Donner le nombre d'oxydation du chlore dans chacune de ces espèces.
14. Écrire la réaction de dismutation du dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$.
15. Écrire la réaction de médiamutation du dibrome $\text{Br}_2(\text{l})$ à partir de $\text{Br}^-(\text{aq})$ et $\text{HBrO}(\text{aq})$

On peut prédire les conditions menant à une dismutation (ou une médiamutation) l'aide d'un diagramme $E - pH$, par exemple celui du brome montré sur la figure 3.

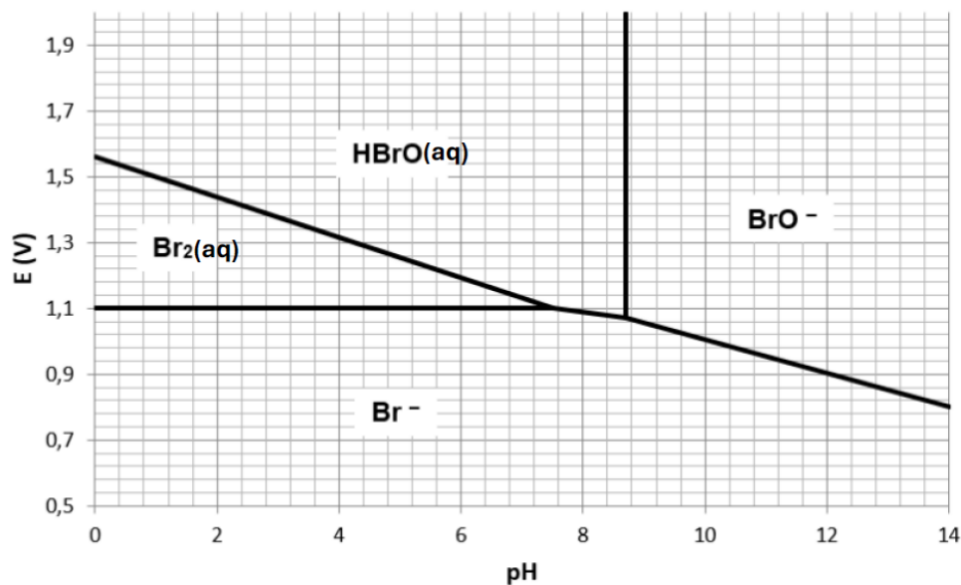


FIGURE 3 – Diagramme potentiel-pH du brome.

16. Initialement j'ai une solution de dibrome à $pH = 1$. J'ajoute progressivement de la soude NaOH . Comment le pH évolue-t-il ?
17. Que se passe-t-il lorsque $pH > 7.5$? Quel est le nom de cette réaction ?
18. Inversement si j'ai initialement une solution d'acide hypobromeux $\text{HBrO}(\text{aq})$ et d'ions bromure $\text{Br}^-(\text{aq})$ à un $pH \simeq 12$. J'ajoute progressivement de l'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$. Que se passe-t-il lorsque $pH < 7.5$? Quel est le nom de cette réaction ?

2.3 Superposition de diagrammes

Lorsque l'on combinait les diagrammes de prédominance de deux couples, on pouvait prédire qu'il y aurait réaction entre deux espèces si leurs domaines étaient disjoints. On va faire exactement la même chose avec les diagrammes potentiel-pH : on les superpose, et si deux espèces ont des domaines disjoints alors elles réagissent lorsqu'on les met en contact.

Remarque : Ici on ne considère pas les aspects cinétiques : certaines réactions sont plus lentes que d'autres.

L'exemple le plus classique est de superposer le diagramme $E - pH$ de l'eau sur celui d'un autre élément pour voir si ce dernier est stable dans l'eau. On donne l'exemple du fer sur la figure 4 à droite.

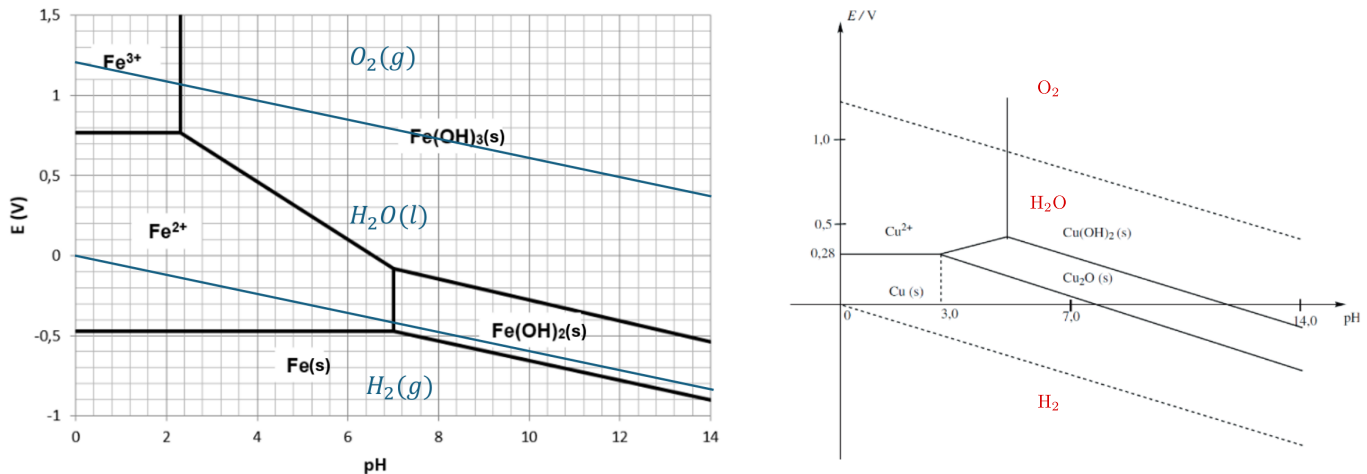


FIGURE 4 – Diagrammes $E - pH$ du fer et de l'eau superposés à droite et du cuivre et de l'eau superposés à gauche.

19. Pour quelles valeurs de pH le fer $Fe(s)$ est-il stable dans l'eau ?
20. Écrire la réaction d'oxydoréduction se produisant entre $Fe(s)$ et l'eau en milieu acide.
21. De même, pour quelles valeurs de pH le cuivre $Cu(s)$ est-il stable dans l'eau ?
22. * Le cuivre est-il stable dans l'eau en présence de dioxygène $O_2(g)$?
23. * Écrire la réaction d'oxydation du cuivre par le dioxygène en milieu basique.

2.4 Corrosion humide des métaux

Les cas que l'on vient de traiter (fer et cuivre) relèvent de ce que l'on appelle corrosion humide des métaux, lorsqu'un métal est oxydé en milieu aqueux par l'eau ou le dioxygène. C'est un enjeu extrêmement important : en 2013, 3,4 % du PIB mondial était dédié à la lutte contre la corrosion. On peut séparer le diagramme $E - pH$ d'un métal en trois zones

- Zone d'immunité : c'est la zone correspondant à la forme du métal pur, par exemple $Fe(s)$ ou $Cu(s)$.
- Zone de corrosion : zones où le métal est oxydé sous la forme d'espèces dissoutes (souvent des ions), par exemple $Fe^{2+}(aq)$ ou $Cu^{2+}(aq)$.
- Zone de passivation : zones où le métal s'oxyde en un solide, par exemple $Fe(OH)_3(s)$ ou $Cu_2O(s)$.

Un exemple pour le fer, à la concentration de tracé $c_t = 1,0 \times 10^{-6}$ mol/L est donné sur la figure 5.

- Lorsqu'un métal est dans des conditions où il forme un oxyde dissout (par exemple le fer en milieu acide forme Fe^{2+}), la réaction continue jusqu'à ce que le métal disparaisse complètement, il y a *corrosion*.
- Lorsqu'un métal est dans des conditions où il forme un oxyde solide (par exemple le fer en milieu basique forme $Fe(OH)_3(s)$, la rouille) ce dernier se dépose en surface du métal. Lorsque la totalité de la surface est recouverte, le métal n'est plus en contact avec l'eau et la réaction s'arrête, il y a *passivation*.

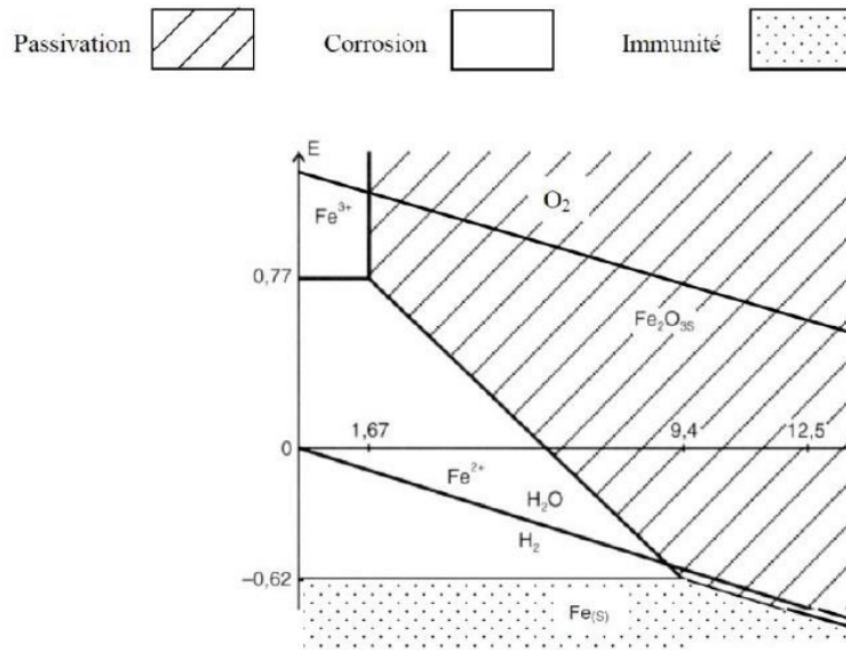


FIGURE 5 – Diagramme $E - pH$ du fer et zones d'immunité, corrosion et passivation. Ici $c_t = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.

24. Sur le diagramme E-pH du cuivre de la figure 4, indiquer les zones d'immunité, corrosion et passivation.